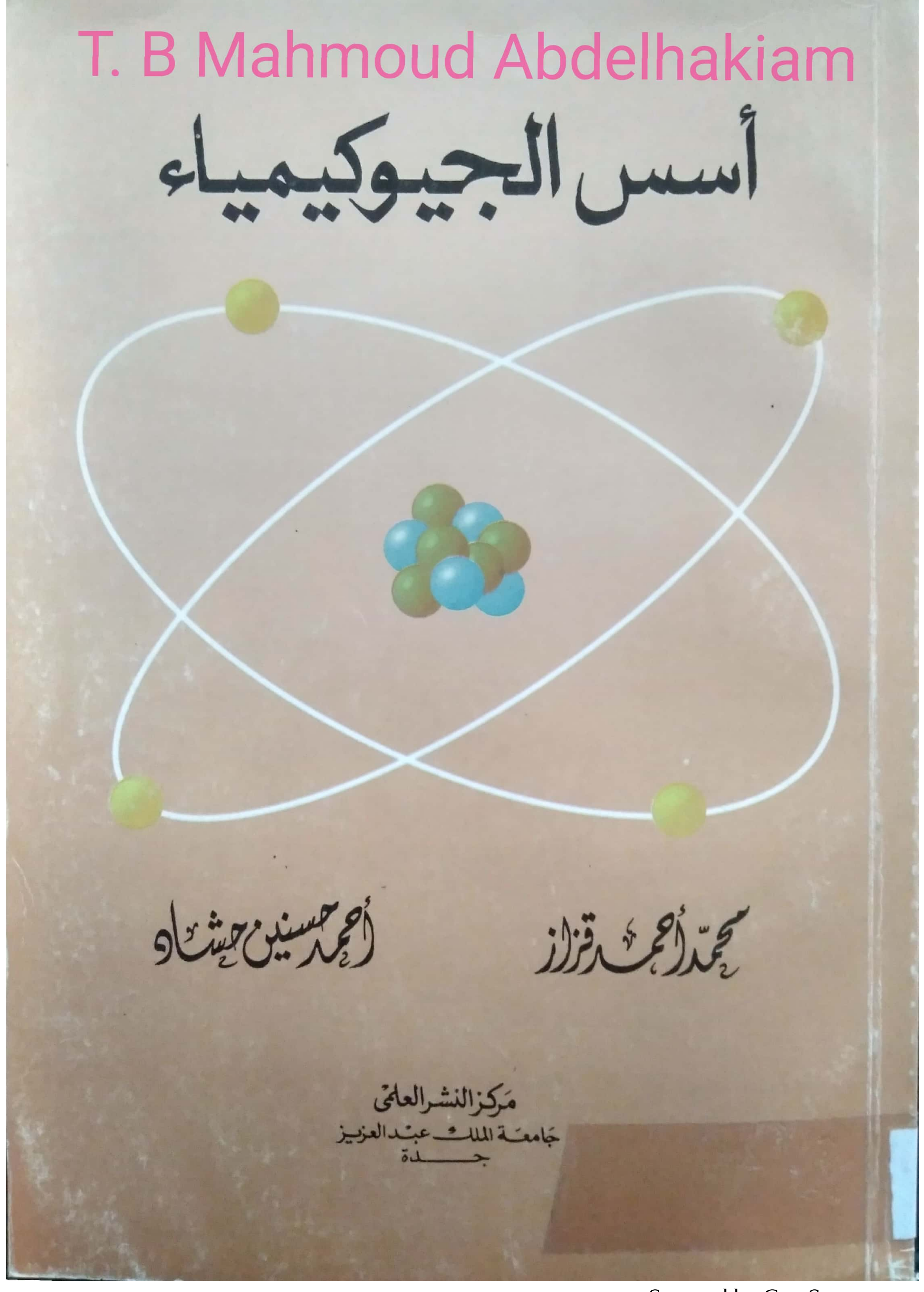

T. B Mahmoud Abdelhakiam
أسس الجيوكيمياء
محمد أحمد قزاز
أحمد حسنين حشاد
مركز النشر العلمي
جامعة الملك عبد العزيز
جدة

لاتنسي الدعاء والصلاه ع النبي ❤

أسس الجيوكيمياء

محمد أحمد قزاز
أستاذ الجيوكيمياء

أحمد حسنين حشاد
أستاذ الجيوكيمياء

كلية علوم الأرض - جامعة الملك عبد العزيز
جدة - المملكة العربية السعودية

مركز النشر العلمي
جامعة الملك عبد العزيز
ص ب ١٥٤٠ - جدة ٢١٤٤١
المملكة العربية السعودية

الطبعة الأولى : ١٤٢٠هـ (٢٠٠٠م)

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

قزاز ، محمد أحمد

أسس الجيوكيمياء / محمد أحمد قزاز ، أحمد حسنين حشاد.ـ جدة.

... ص ، .. سم

ردمك : ٨-٢٢٢-٠٦-٩٩٦٠

١- كيمياء الأرض ٢- كيمياء التربة أ- حشاد ، أحمد حسنين (م . مشارك) ب- العنوان

ديوي ٥٥١،٩ ٢٠/٣٠٢٨

رقم الإيداع : ٢٠/٣٠٢٨

ردمك : ٨-٢٢٢-٠٦-٩٩٦٠

مطابع جامعة الملك عبد العزيز

تقــديم

علم الجيوكيمياء هو علم دراسة المكونات الكيميائية للأرض وما يطرأ علـــى هــذه المكونات من تغيرات، سواء ما يتم منها حاليا أو ما حدث فى الأحقاب والعصور الجيولوجية الغابرة. وعلى عكس الكثير من فروع علم الجيولوجيا، فإن علم الجيوكيميـــاء يتداخــل فـــى معظم فروع الجيولوجيا الأخرى، وأصبحت المشاركة بالتحاليل الكيميائية أو بالأسس النظرية للكيمياء ظاهرة متكررة فى كافة الدراسات الجيولوجية.

وفى الحقيقة فقد تطور علم الجيوكيمياء تطورا كبيرا فى النصف الثانى من القـــرن الحالى، واتسع حتى شمل جميع فروع الكيمياء تقريبا (الفيزيقية، العضوية، غير العضويـــة، التحليلية، ...إلخ)، واتضحت بصماته وتأثيراته عليها، بل إنه ظل يتسع ليشمل أيضا جميـــع فروع علوم الأرض، وتجاوزت الأدبيات الجيوكيميائية ما ينشر فى باقى أفرع علــوم الأرض مجتمعة.

من هذا المنطلق، كان اهتمامنا بتقديم كتاب عن "**أسس الجيوكيمياء**" باللغة العربيــة، بعد أن لمسنا القصور فى استيعاب هذه الأسس عند تدريسها بلغة أجنبية لأبنائنا من طـــلاب الأمة العربية. وتناسب مادة الكتاب طلاب المرحلة الجامعية بصفة خاصة؛ وقد يكون مفيـــدا لبعض طلاب الدراسات العليا فى بعض الفروع. كما نتوقع أيضا أن يفيد من هـــذا الكتـــاب الجيولوجيون و رجال التعدين ممن تدفعهم دراساتهم أو أعباؤهم المهنية إلـــى التعـــامل مـــع "الجيوكيمياء"، سواء كان ذلك التعامل مع مفاهيم ونظريات أو مع بيانات وتحاليل وأرقام.

وقد استشرنا، عند وضع الإطار العام للكتاب، أشهر الكتب والمراجع المؤلفة فـــى هذا المجال، وحاولنا تحقيق أكبر قدر من التوازن بين الموضوعات التى نتناولـــها. ورغــم ذلك، فقد أعطينا لجيوكيمياء الصخور بأنواعها الثلاثة الرئيسة اهتماما أكبر، وتشكل الأبــواب الخاصة بجيوكيميائيتها العمود الفقرى للكتاب.

يبدأ الكتاب بمقدمة مبسطة عن الذرة، وتركيبها الداخلى، ومكوناتها، وطــرق بنـــاء الأغلفة، والمدارات الإلكترونية، ويتدرج حتى الوصول إلى الجـــدول الـــدورى للعنـــاصر،

والتشابه بين مجموعاته. وقد حرصنا على عدم الإطالة فى هذا الفصل، اعتمادا على ما يدرسه الطالب من مادة مشابهة فى مواد الكيمياء والفيزيقا فى المستوى الأول الجامعى، لذا اقتصر الحديث على أكثر المفاهيم ارتباطا بالجيوكيمياء.

ينقسم الباب الثانى إلى موضوعين رئيسين يهدفان إلى ترسيخ علاقة مكونات الأرض بمكونات الكون ككل، والمجموعة الشمسية على الأخص. لهذا شمل الباب فى جزئه الأول مقدمة عن نشأة الكون والنظريات المختلفة لهذه النشأة. يلى ذلك جزء عن وفرة العناصر بالكون والمجموعة الشمسية والنيازك، ثم فكرة وجيزة عن نشأة العناصر بشكل عام. وأعطيت النيازك اهتماما أكبر فى هذا الجزء؛ لكونها تمثل الحقيقة المؤكدة عن المواد التى تكون الكون من حولنا خارج الأرض. أما الجزء الثانى من هذا الباب فيتحدث عن البناء الداخلى للأرض، والتركيب الكيميائى للقشرة، والوشاح، والأرض ككل، مع التصنيف الجيوكيميائى للعناصر.

يتناول الفصل الثالث مقدمة عن المفاهيم الأساسية فى الديناميكا الحرارية، وأهم قوانينها، ومدى ارتباطها بعلم الجيوكيمياء. ثم يتطرق باقى الباب إلى قاعدة الصنف بهدف توحيد وتأكيد معانى المصطلحات العلمية المستخدمة فى باقى الكتاب.

يتناول الباب الرابع كيمياء البلورات، خاصة ما يتعلق بقوى الربط الداخلية بين الذرات المكونة للمعادن وتحديد أقطارها. كما يؤكد على البنية البلورية للمعادن، وما يمكن أن يحدث لها من تغيرات، وأسباب ذلك، خاصة ما يتعلق بالإحلال الذرى والمحاليل الجامدة.

يعد الباب الخامس ـ وهو عن جيوكيمياء الصخور النارية ـ أحد الأبواب الرئيسة للكتاب. ونظرا لما أدخلته نظرية الألواح التكتونية من مفاهيم جديدة وتغيرات واسعة فى أدبيات هذا الموضوع خلال العقدين الأخيرين، فقد خصص جزء ليس بالقليل فى بداية الفصل لشرح موجز عن النظرية لتوحيد المصطلحات وترسيخ معانيها. ثم تحدثنا عن التحاليل الكيميائية، وكيفية التأكد من صحتها، ومدى الاعتداد بها. ثم انتقلنا إلى المكونات الكيميائية للصخور النارية بدءاً بالمكونات الرئيسة، مبرزين استخدامات وأهمية كل مكون. ثم انتقلنا إلى المكونات الشحيحة، وعالجناها كمجموعات متشابهة الخواص والسلوك، وأبرزنا أهم استخداماتها. بعد ذلك انتقلنا إلى إيضاح مدى تأثر تركيب الصهارة بالأوضاع والبيئات التكتونية التى نشأت بها، ثم أعطينا كثير من الأمثلة عن كيفية استخدام البيانات الرئيسة والشحيحة فى معرفة بيئات تكون الصخور القديمة، ودرجة الوثوق فى هذه الاستنتاجات.

ويعد الباب السادس عن جيوكيمياء الصخور الرسوبية أيضا من أهم أجــزاء هـذا الكتاب، إذ يعالج الموضوع من بداية نشأته، فيشرح التغيرات الكيميائية المصاحبة لعمليـات التجوية، ونواتج هذه العمليات، وما يطرأ على هذه النواتج من تغيرات حتـى تصـل إلـى مستقرها النهائى بعملية الترسيب. ثم يختتم الباب بمناقشة كافة العوامل والعمليات المصاحبـة لعملية الترسيب هذه.

ويعالج الباب السابع جيوكيمياء الصخور المتحولة مستكملا بذلـك جميـع أنـواع الصخور. وقد تم التركيز فى هذا الباب على العوامل والعمليات المسببة لظاهرة التحول، ثـم عرضنا لمفهوم السحنة المتحولة، والتغيرات الكيميائية المصاحبة. ثم عرضنا لتحول أنـواع متعددة من الصخور النارية والرسوبية، وأظهرنا كافة العمليات الكيميائية المصاحبـة. كمـا عرضنا لرتب التحول حتى رتبها الفائقة، وما يحدث بها من تغيرات. وفـى نهايـة البـاب، تناولنا باختصار سلوك العناصر الشحيحة ومعاملات تجزؤها فى الصخور المتحولة.

يشمل الباب الثامن والخاص بجيوكيمياء النظائر جزءين أساسـيين: الأول يتعلـق بالنظائر المشعة، وما يتصل بها من ظاهرة التحلل الإشـعاعى؛ والثـانى يتعلـق بالنظـائر المستقرة وما يتصل بها من ظاهرة التجزؤ النظائرى. فى الجزء الأول عرضنا كيفية اشـتقاق قانون التحلل الإشعاعى، ثم تطرقنا لأهم تطبيقاته فى الجيولوجيا فى مجال تـأريخ الصخـور النارية والمتحولة. وتناولنا أهم طرق تحديد الأعمار، وشروط ومشاكل وقيود تطبيـق كـل طريقة، وكذلك كيفية الاستفادة من النظائر المستقرة ذات الأصل الإشعاعى فى معرفة أصـل ومصدر الصخور النارية. فى الجزء الثانى عرضنا ظاهرة التجزؤ النظائرى، والاتجاهـات العامة المصاحبة لها، ثم تناولنا بالتفصيل نظائر كل من الهيدروجين والأكسجين والكربـون والكبريت، واستخدامات وتطبيقات كل منها فى فروع علوم الأرض المختلفة.

وقد خصصنا الباب التاسع لجيوكيمياء الماء، وحرصنا على تقديم معلومات كافيـة عن جيوكيميائية أنواع المياه الطبيعية المختلفة؛ لكننا ركزنا، تمشيا مع الاهتمامات العالميـة والمحلية المختلفة، على الجوانب البيئية وما تتعرض له المياه الآن مـن تلـوث مصحـوب بأخطار بالغة.

وفى الباب الأخير عالجنا جيوكيميائية الغلاف الجوى بنفس طريقة الفصل السـابق. فإلى جانب الاهتمام بمكونات الهواء الأساسية وتوزيعاتها، أعطينا عنايـة خاصـة للتلـوث

الكيميائى للهواء نتيجة الاحتراق المتزايد للوقود الأحفورى، وما تنتجه المشـــاريع الصناعيــة الضخمة من غازات ضارة.

وفى النهاية، نرجو أن نكون قد أضفنا بهذا العمل المتواضع ما يثرى المكتبة العلمية العربية بما ينفع الأبناء، مرحبين بأى نقد من الزملاء فى الوطن العربـــى كلـــه لتـــدارك أو إضافة أى قصور فى الكتاب أو لتصحيح أو حذف أى خطأ لم يتنبه له المؤلفان، وفوق كـــل ذى علم عليم.

والله من وراء القصد وهو العزيز العليم.

جدة فى 24 / 9 / 1420

1 / 1 /2000

المؤلفان

محمد أحمد قزاز

أحمد حسنين حشاد

المحتويـــــــــــــــات

الباب الثالث

الباب الرابـــــــــع

الباب الخامس

الباب السادس

الباب السابع

البـــاب التاســـع

الباب العاشر


لاتنسي الدعاء والصلاه ع النبي

قائمة الجـــــداول

الباب الرابع

الباب الخامس

الباب السادس

الباب السابع

الباب الثامن

الباب التاسع

ت

الباب العاشر



قائمة الأشكال

الباب الثالث

الباب الرابع

الباب الخامس

الباب الثامن

الباب السادس

الباب السابع

الباب التاسع

الباب العاشر



الباب الأول

العنـــاصر الكيميائيــــــة

- الـــذرة
- الجـــدول الــــــدورى

تتكون العناصر من العديد من الذرات المتناهية فى الصغر، والتي يتراوح حجمها ما بين واحد إلى ثلاثة أنجستروم Å (1 أنجستروم=10 $^{-10}$م). ويرتبط انتشار العناصر فى المواد الطبيعية ارتباطا مباشرا بخواصها الذرية.

الـــــــذرة

الذرة هى أصغر جزء من العنصر يمكن أن يوجد فى الحالة المنفردة، ويشترك فى التفاعلات الكيميائية، ويحمل كل خصائصه. تتكون الذرة من جزءين رئيسين هما:

أولا: النـــــواة

وتشغل مركز الذرة، وتتركز فيها تقريبا كل كتلتها، ولكنها لا تمثل إلا واحدا من عشرة آلاف من حجمها. تحتوى النواة العالية الكثافة على البروتونات الموجبة الشحنة والتى يرمز لعددها بالرمز "Z"، وهو ما يطلق عليه العدد الذرى. ونظرا لتشابه شحناتها الكهربية، فإن البروتونات تتنافر بقوى كبيرة، لكن هناك قوى أكبر تؤثر بها النويات لمسافات قصيرة تحافظ على بقاء النواة ككتلة متماسكة. يوجد إلى جانب البروتونات فى النواة جسيمات أخرى غير مشحونة كهربيا تسمى بالنيوترونات، ويرمز لها بالرمز "N"، ويساوى عددها عدد البروتونات أو يقل أو يزيد عليه قليلا، كما فى حالة الهيدروجين .هذا ويوضح جدول (1-1) بعض المعلومات الأساسية عن الذرة.

ثانيا: السحابة الإلكترونية

وفيها تنتظم الإلكترونات، فى أغلفة shells فرعية ورئيسة حول النواة. تتوزع الإلكترونات السالبة الشحنة على هذه الأغلفه وذلك تبعا لعلاقات الطاقة. فلكل غلاف من هذه الأغلفه مستوى معين من الطاقة تمكنه من الإمساك بحد أقصى من الإلكترونات لايمكن أن

يتخطاه، وذلك تبعا للعلاقة "$2n^2$"، حيث يمثل الحرف n رقم الغلاف، فينتظم فـى الغـلاف الأول مثلا إلكترونان كحد أعلى ($2 \times 1^2 = 2$)، وفى الغلاف الرابع اثنان وثلاثون إلكترونا كحـد أعلى ($2 \times 4^2 = 32$). هذا القانون لا ينطبق على الأغلفة ذات مستويات الطاقة الأعلى، مـن الغلاف الرئيس الرابع، فيتسع الغلاف الخامس مثلا، تبعا للقاعدة المشار إليها أعلاه، لخمسـين إلكترونا، والغلاف السادس لإثنين وسبعين إلكترونا وهكذا، إلا أن الذرة تصبح غير مســتقرة إذا زاد عدد الإلكترونات فى أى غلاف من أغلفتها عن إثنين وثلاثين إلكترونا، وهذا ما يتضح لنا من الجدول 1-2 الذى يبين نظام توزيع الإلكترونات علـــى أغلفــة ذرات العنــاصر ذات الأعداد الذرية مابين 1 و 103.

جدول 1-1 معلومات أساسية عن الذرة

	النواة	السحابة الإلكترونية
الحجم التقريبى	10^{-14} م	10^{-10} م
الشحنة الكهربية	موجبة (+)	سالبة (−)
نوعية الجسيمات	بروتونات ونيوترونات	إلكترونات
الكتلة التقريبية لكل جسيم	$1,7 \times 10^{-27}$ كجم (حوالـــى 1800 كتلة الإلكترون)	9×10^{-31} كجم
عدد الجسيمات النسبى	يزيد عـــدد النيوترونـــات بعــض الشيئ عن عدد البروتونات	عدد الإلكترونات يسـاوى عدد البروتونات
كثافة المادة	10^{12} جم سم$^{-3}$	1 جم سم$^{-3}$

عن: جيل (Gill 1989)

جدول 1-2 ترتيب توزيع الإلكترونات على أغلفة ذرات العناصر.

Q	P	O	N				M			L		K	عدد	عنصر	
7s	6d 6p 6s	5f 5d 5p 5s	4f	4d	4p	4s	3d	3p	3s	2p	2s	1s	ذرى		
												1	1	H	1
												2	2	He	
											1	2	3	Li	2
											2	2	4	Be	
										1	2	2	5	B	
										2	2	2	6	C	
										3	2	2	7	N	
										4	2	2	8	O	
										5	2	2	9	F	
										6	2	2	10	Ne	
									1	6	2	2	11	Na	3
									2	6	2	2	12	Mg	
								1	3	6	2	2	13	Al	
								2	2	6	2	2	14	Si	
								3	2	6	2	2	15	P	
								4	2	6	2	2	16	S	
								5	2	6	2	2	17	Cl	
								6	2	6	2	2	18	Ar	
						1		6	2	6	2	2	19	K	4
						2		6	2	6	2	2	20	Ca	
						2	1	6	2	6	2	2	21	Sc	
						2	2	6	2	6	2	2	22	Ti	
						2	3	6	2	6	2	2	23	V	
						1	4	6	2	6	2	2	24	Cr	
						2	5	6	2	6	2	2	25	Mn	
						2	6	6	2	6	2	2	26	Fe	
						2	7	6	2	6	2	2	27	Co	
						2	8	6	2	6	2	2	28	Ni	
						1	9	6	2	6	2	2	29	Cu	
						2	10	6	2	6	2	2	30	Zn	
					1	2	10	6	2	6	2	2	31	Ga	
					2	2	10	6	2	6	2	2	32	Ge	
					3	2	10	6	2	6	2	2	33	As	
					4	2	10	6	2	6	2	2	34	Se	
					5	2	10	6	2	6	2	2	35	Br	
					6	2	10	6	2	6	2	2	36	Kr	

تابع جدول 1-2

Q	P			O				N				M			L		K	عدد	عنصر	
7s	6d	6p	6s	5f	5d	5p	5s	4f	4d	4p	4s	3d	3p	3s	2p	2s	1s	ذرى		
							1			6	2	10	6	2	6	2	2	37	Rb	5
							2			6	2	10	6	2	6	2	2	38	Sr	
							2		1	6	2	10	6	2	6	2	2	39	Y	
							2		2	6	2	10	6	2	6	2	2	40	Zr	
							1		4	6	2	10	6	2	6	2	2	41	Nb	
							1		5	6	2	10	6	2	6	2	2	42	Mo	
							1		6	6	2	10	6	2	6	2	2	43	Tc	
							1		7	6	2	10	6	2	6	2	2	44	Ru	
							1		8	6	2	10	6	2	6	2	2	45	Rh	
									10	6	2	10	6	2	6	2	2	46	Pd	
							1		10	6	2	10	6	2	6	2	2	47	Ag	
							2		10	6	2	10	6	2	6	2	2	48	Cd	
						1	2		10	6	2	10	6	2	6	2	2	49	In	
						2	2		10	6	2	10	6	2	6	2	2	50	Sn	
						3	2		10	6	2	10	6	2	6	2	2	51	Sb	
						4	2		10	6	2	10	6	2	6	2	2	52	Te	
						5	2		10	6	2	10	6	2	6	2	2	53	I	
						6	2		10	6	2	10	6	2	6	2	2	54	Xe	
			1			6	2		10	6	2	10	6	2	6	2	2	55	Cs	6
			2			6	2		10	6	2	10	6	2	6	2	2	56	Ba	
			2		1	6	2		10	6	2	10	6	2	6	2	2	57	La	
			2			6	2	2	10	6	2	10	6	2	6	2	2	58	Ce	
			2			6	2	3	10	6	2	10	6	2	6	2	2	59	Pr	
			2			6	2	4	10	6	2	10	6	2	6	2	2	60	Nd	
			2			6	2	5	10	6	2	10	6	2	6	2	2	61	Pm	
			2			6	2	6	10	6	2	10	6	2	6	2	2	62	Sm	
			2			6	2	7	10	6	2	10	6	2	6	2	2	63	Eu	
			2		1	6	2	8	10	6	2	10	6	2	6	2	2	64	Gd	
			2			6	2	9	10	6	2	10	6	2	6	2	2	65	Tb	
			2			6	2	10	10	6	2	10	6	2	6	2	2	66	Dy	
			2			6	2	11	10	6	2	10	6	2	6	2	2	67	Ho	
			2			6	2	12	10	6	2	10	6	2	6	2	2	68	Er	
			2			6	2	13	10	6	2	10	6	2	6	2	2	69	Tm	
			2			6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	70	Yb	
			2		1	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	71	Lu	
			2		2	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	72	Hf	
			2		3	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	73	Ta	

تابع جدول 1-2

Q	P			O				N				M			L		K	عدد	عنصر	
7s	6d	6p	6s	5f	5d	5p	5s	4f	4d	4p	4s	3d	3p	3s	2p	2s	1s	ذرى		
			2		4	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	74	W	6
			2		5	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	75	Re	
			2		6	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	76	Os	
					9	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	77	Ir	
			1		9	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	78	Pt	
			1		10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	79	Au	
			2		10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	80	Hg	
		1	2		10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	81	Tl	
		2	2		10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	82	Pb	
		3	2		10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	83	Bi	
		4	2		10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	84	Po	
		5	2		10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	85	At	
		6	2		10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	86	Rn	
1		6	2		10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	87	Fr	7
2		6	2		10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	88	Ra	
2	1	6	2		10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	89	Ac	
2	1	6	2	1	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	90	Th	
2	1	6	2	2	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	91	Pa	
2	1	6	2	3	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	92	U	
2	1	6	2	4	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	93	Np	
2	1	6	2	5	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	94	Pu	
2		6	2	7	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	95	Am	
2	1	6	2	7	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	96	Cm	
2	1	6	2	8	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	97	Bk	
2		6	2	10	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	98	Cf	
2		6	2	11	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	99	E	
2		6	2	12	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	100	Fm	
2		6	2	13	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	101	Mv	
2		6	2	14	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	102	No	
2		6	2	14	10	6	2	14	10	6	2	10	6	2	6	2	2	103	Lr	

عن: أتكين (Atkins 1986)

يمثل التوزيع الإلكترونى المبين بالجـدول 1-2 حالـة همـود الذرات، لكن حـالة الهمـود هذه ليست القـاعـدة إذ توجـد الذرات عـادة على حالات متعددة مـن الإثـارة الناجمـة عن تأثر إلكتروناتهـا بعوامل خارجيـة تتسبب فى إنتزاع إلكـترون أو أكـثر

من أغلفتهـا الخارجية. وأكثر الإلـكترونـات تعرضـا للإنــتزاع هــى الإلـكترونـــات الخــارجيــة. فلو استعرضنـــا عنصر الصوديـوم مثـلا الذى عدده الذرى 11 لوجـدنـا أن إلكــترونــاته الأحــد عشر تتوزع على أغلــفته الإلكــترونيـــة كما يلى:

$$Na= 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$$

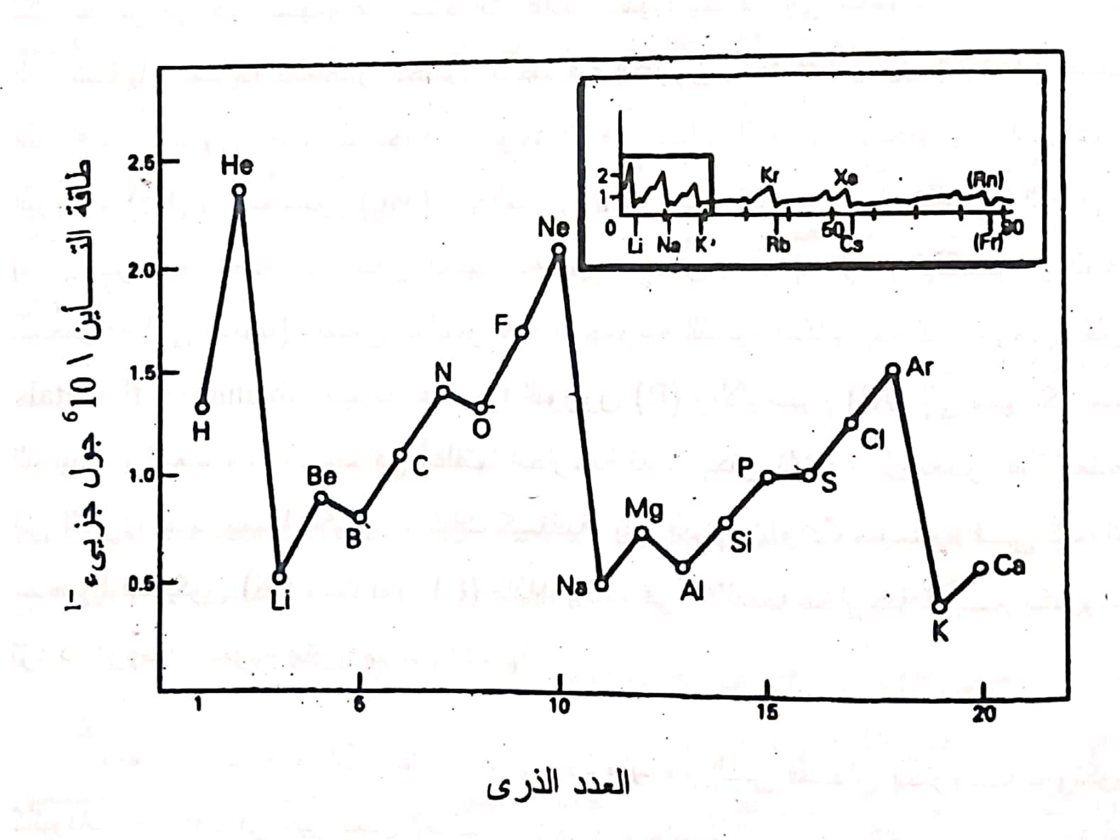
يعنى هـذا التوزيع أن الغــلاف الفرعى s للغـــلاف الرئيـس الأول **K** يحتـــوى علــى إلكــترونين (لذلك $1s^2$). وتنتــظم ثمانيــة إلكترونات فى الغلافيــن الفرعييــن (s) و (p) للغــلاف الرئيس الثـانى **L** حيـث يستضيـف الغــلاف الثــــانوى (s) إلكــترونين منهما (لذلك $2s^2$)، وتنتظم الإلـكترونــات الستــة المتبقيـــة فى الغــــلاف الثــانوى (p)، (لذلك $2p^6$). يبــقى من الأحــد عشر إلكـــترونا إلكــترون واحــد فقط ينتظم فى الغــلاف الثــانوى (s) للغــلاف الرئيس الثالــث **M** (لذلك$3s^1$). ونظرا للطــاقـــة العاليـــة التــى يوجـد عليــها هذا الإلكــترون الأخير، فإنــه يسهل إنفصــاله عنـدما تتعرض الـذرة لأى تأثير خــارجى، ويقــال فى هذه الحــالة إن الذرة قد تأينــت. ويســمى هـذا الإلكـــترون الوحيـد الذى يحدد معــالم التصرف الجيــوكيميــائى لعنصـــر الصوديـــوم بإلكـــترون التكــافؤ valence electron ويطلــق على بقية الإلكــترونات الأخــرى التى لا تشارك فــى أية تفاعلات بإلكــترونات اللب core electrons.

طاقـــة التـــأين

يتطلب تأين العناصر بذل طاقة أو جهد يسمى بطاقــة التــأين ionization energy أو جهد التأين ionization potential ويقاس بالجول لكل جزئى جرامى (J/mol). ويساوى جـهد التأين الطاقة اللازمة لانتزاع إلكترون أو أكثر من أغلفة الذرة الخارجيـــة. وتنخفــض قيمــة الطاقة بشكل عام بزيادة العدد الذرى (شكل 1-1)، ويتخلل الانخفاضات ارتفاعــات متدرجــة تنتهى بانخفاض مفاجئ.

يعكس الارتفاع المتدرج فى الطاقة الزيادة فى التجاذب النووى الذى يقع تحت تـــأثيره كل إلكترون فى الذرة أثناء الانتقال من عدد ذرى لآخر. فنجد مثلا أن طاقة التـــأين للـــهيليوم تساوى تقريبا ضعفها للهيدروجين، ويعود ذلك إلى الشحنة المزدوجه لنـــواة الـــهيليوم التـــى تمارس قوة جذب على الإلكترونات الموجودة فى غلافـــــها الوحيد تعــــــادل ضعف تلك التى تمارســـــــها الشحنة الواحدة للهيدروجين على الإلكترون الخارجى. تتكرر الارتفاعـــات المتدرجه فى الطاقة والمنتهية بانخفاض مفاجئ مكونة انتظاما متواليا (شـــكل1-1). يظـــهر على قمة الارتفاعات المتدرجة فى المتواليات عنصر يتميز بأعلى طاقة تأين، وهو ما يعنـــى تمسك مثل هذه العناصر بشدة بإلكتروناتها الخارجية. هذه المجموعة من العنـــاصر تعـــرف ***بالعناصر الخاملة*** وهى:

هيليوم (He) ، نيون (Ne) ، أرجون (Ar) ، كربتون (Kr) و زِنون (Xe).



شكل 1-1 علاقة طاقة التأين بالعدد الذرى للعناصر ذات الأعداد الذرية 1-20. الشكل العام لـــهذه العلاقـــة لجميع العناصر مبين فى الركن العلوى الأيمن من الشكل.

عن: جيـــل (Gill 1989)

وتتميز البنية الإلكترونية لهذه العناصر بالتشبع التام لأغلفتها الخارجية بالإلكترونات ولا تسمح بأى حال من الأحوال بإضافة أو حذف إلكترون أو أكثر إلى أو من أغلفتـــــها، لــذا سـميت بالعناصر الخاملة، أى العناصر التى لا تظهر أى نشاط كيميـــائى، وبـدلا مــن وجــودها كجزيئات مزدوجة الذرات، توجد هذه العناصر كغازات منفردة الذرة.

يقع إلى يمين كل عنصر خامل مباشرة عنصر يتميز بطاقة تأين منخفضة جدا تمثـــل القاع لجميع المتواليات (شكل 1-1). تضم هذه المجموعة العناصر:

ليثيوم (Li) ، صوديوم (Na) و بوتاسيوم (K).

وتسمي هذه المجموعة من العناصر بالفلزات القلوية alkali metals. تتميز البنية الإلكترونيـة لكل عنصر من هذه المجموعة بإستحداث غلاف جديد، يضاف إلى مجموعة أغلفة المتواليـــة التى تسبقها والمنتهية بالعنصر الخامل، ينتظم فيه إلكترون واحد فقط يسهل إنتزاعه ويصعــب إنتزاع أى إلكترون غيره، لذا نجدها لا توجد إلا فى التكافؤ الأحادى. وتحتوى عناصر كل من البريليوم (Be) و المغنسيوم (Mg) والكالسيوم (Ca) على إلكترونين فى أغلفتـــها الخارجيـة، يسهل إنتزاعهما (طبعا ليس بنفس السهــولة التى يمكــن بــها إنــتزاع الإلكـترون الوحيـد للمجموعة التى تسبقها) وتسمى عناصر هذه المجموعة الثنائية التكافؤ بفلزات الأرض القلويـة alkaline earth metals. ويوجد عناصرا البورون (B) والألومنيوم (Al) إلى يمين كل مــن البريليوم والمغنسيوم. وينتظم فى أغلفتها الخارجية ثلاثة إلكترونات، يميل بعض هذه العناصر إلى التنازل عنها جميعا لتكوين مركبات كيميائية. يلى البورون والألومنيـــوم فــى المتواليـة عناصرا السليكون (Si) والكربون (C) اللذان ينتظم فى أغلفتهما الخارجية أربــع إلكترونـــات تزداد تدريجيا صعوبة إنتزاعهم من أغلفتها.

وتميل عنـــاصر الليثيــوم وحتـــى الألومنيــوم إلـــى فقـــدان إلكترونـــات وتكويـــن كاتيونات cations فى حين تميل العناصر الأخرى وخاصة البورون والكربون، وبدرجة أقـــل السليكون، إلى اقتسام الإلكترونات. ونظرا لاشتراك مجموعات مــن العنـــاصر فـــى بعـــض الخواص الذرية مثل العدد الذرى أو جهود التأين، فإنه جرى تقسيمها إلى مجموعـــات فيمـــا يسمى بالجدول الدورى.

الجـــــدول الـــــدورى

جرى ترتيب العناصر تبعا لبنياتها الذرية فى خطوط أفقية تسمى بـــالدورات periods وخطوط رأسية تسمى بالمجموعات groups وذلك فى إطـــار مايســمى بــالجدول الــدورى للعناصر.

الدورات

تبدأ كل دورة جديدة بعنصر من العناصر القلوية، التى تبدأ باستحداث غـــلاف جديــد ينتظم به إلكترون واحد فقط، وتنتهى بعنصر من العناصر الخاملة التـــى يصــل فيـــها عـــدد الإلكترونات فى الغلاف الخارجى إلى ثمانية إلكترونات. يشذ عن هذه القاعدة الدورة الأولـــى التى تحتوى على عنصرين فقط هما الهيدروجين الذى ليس له إلا غلاف إلكترونى واحد فقــط ينتظم فيه إلكترونه الوحيد، والهيليوم الذى لايزيد عدد الإلكترونات فى غلافه الخارجى عـــن إلكترونين فقط، وذلك تبعا للقاعدة المذكورة أعلاه. ثم تبدأ الدورة الثانية بعنصر الليثيوم الــذى يستحدث فيه غلاف جديد (الغلاف الثانى) وبه إلكترون واحد فقط؛ وينتهى بعنصر النيون الذى يكتمل عدد الإلكترونات فى غلافه بثمانية إلكترونات؛ وبنفس النظام تستمر الدورات الأخــرى فى المتوالية.

المجموعات

بترتيب الأدوار التى تختلف باختلاف عدد أغلفة الإلكترونات تحت بعضـــها البعــض، تتكون لدينا مجموعات من العناصر تتشابه فى خواصها الكيميائية. تضم المجموعـــة الأولـــى مجموعة العناصر القلوية إضافة إلى الهيدروجين الذى أضيف إلى هذه المجموعة لاشـــتراكه معها فى إحتوائه على إلكترون واحد فى غلافه الخارجى. وتنتظـــم فـــى المجموعـــة الثانيـــة (العمود الثانى) عناصر الأرض القلوية، كما تضم المجموعة الثالثة مجموعة العناصر التـــى تبدأ بعنصر البورون وهكذا. وبترقيم هذه المجموعات من اليسار إلـــى اليميـــن، نلاحـــظ أن العنـــاصر يمكن تقسيمهـــا إلى ثمـــانى مجموعـــات. ويعكـــس رقـــم المجموعـــة عـــدد الإلكترونـــات المنتظمـــة فى الغلاف الخارجى لعناصرهـــا. يعرض شـــكل 1-2 نظـــــام

توزيع العنــاصر ذات الأعداد الذريـــة من 1–20 على الدورات والمجموعـــات فى جـدول دورى مبسط.

${}_{1}H$							${}_{2}He$
${}_{3}Li$	${}_{4}Be$	${}_{5}B$	${}_{6}C$	${}_{7}N$	${}_{8}O$	${}_{9}F$	${}_{10}Ne$
${}_{11}Na$	${}_{12}Mg$	${}_{13}Al$	${}_{14}Si$	${}_{15}P$	${}_{16}S$	${}_{17}Cl$	${}_{18}Ar$
${}_{19}K$	${}_{20}Ca$						
فلزات قلوية	فلزات الأرض القلوية					هالو جينات	غازات خاملة

شكل 1–2 نظام توزيع العناصر ذات الأعداد الذرية من 1–20 فى جدول دورى مبسط.

تم الفصل بين المجموعتين الثانية والثالثة بدخول عدد من العناصر فى الدورة الرابعـة مثل السكانديوم (Sc) والتيتانيوم (Ti) حتى عنصر الزنك (Zn). تختلف هذه العنـــاصر عـن عناصر الدورة الرابعة المبين فى الشكل المبسط للجدول الدورى فـى توقفـها عـن إضافـة الإلكترونات إلى الغلاف الرابع الجديد وإضافتها بدلا من ذلك إلى الغلاف 3d إلى أن يكتمـل عدد الإلكترونات فى الغلاف الثالث **M** ثمانية عشر إلكترونا وذلك فى عنصر الزنك، ويبـدأ بعده عنـصر الجـاليوم (Ga) فى المجموعـة الثالثـة فى إضافـة الإلكترونـات إلـى الغلاف 4d حتى عنصر الكريبتـون (Kr) الذى يكتمل فيه عـدد الإلكترونات فى هذا الغلاف إلى ثمانية (شكل 1–3).

تتكرر هذه الظواهر وبنفس النظام فى عناصر الدورة الخامسة بدءاً بعنصر اليـتريوم (Y) وحتى عنصر الكادميوم (Cd) (شكل 1–3). يطلق على هذه المجموعة من العنـاصر **العناصر الانتقالية** transition elements. يظهر التطور نفسه فى العناصر المضافـة إلـى الدورة السادسة من الجدول الدورى المبسط حيث يبدأ عنصر اللانثانوم (La) بالتوقف عـن

إضافة إلكتروناته إلى الغلاف الثانوى 6p وإضافتها الى الغلاف الثانوى 5d لكن هذه العمليـة لا تستمر فى عنصر السيريوم (Ce) الذى يليه، إذ يبـدأ هذا العنصر بإضافة إلكتروناته إلى

العناصر الانتقالية

1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku	105 Ha	106												

6	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	اللنثانيدات
7	90 Th	91 Pa	92 U	93 Nb	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	الأكتينيدات

شكل 1–3 يوضح الترتيب العام لكل العناصر المعروفة فى الجدول الدورى.

الغلاف الثانوى 4f. يستمر ذلك حتى عنصر اليتربيوم (Yb) الذى يكتمل به عدد الإلكترونـات فى الغلاف الرابع 32 وذلك تبعا للعلاقة $2n^2$. يبدأ بعد ذلك عنصر اللوتشيوم (Lu) بإضافـة

إلكتروناته الجديدة إلى الغلاف 5d ويستمر ذلك حتى عنصر الزئبق (Hg) الذى يكتمل به عدد الإلكترونات فى الغلاف الخامس (O) ثمانية عشر إلكترونا، يبدأ بعده عنصر الثـــاليوم (Tl) فى إضافة الإلكترونات إلى الغلاف الفرعى 6p للغلاف الرئيس الأخير (P). ويســتمر ذلــك حتى عنصر الرادون (Rn) الذى يكتمل فيه عدد الإلكترونات بهذا الغلاف إلى ثمانية. تســمى مجموعة العناصر التى تبدأ بعنصر اللانثانوم حتى عنصر اليتربيوم **بمجموعة اللنثـــانيدات** Lanthanides أو مجموعة عناصر الأرض النادرة rare earth elements (REE). تتكــرر هذه الظاهرة فى الدورة السابعة بدءا بعنصر الأكتينيوم (Ac) وحتى اللورنســيوم (Lr) رقــم 103، هذه المجموعة تسمى بمجموعة الأكتنيدات actinides.

جدول 1-3 آخر العناصر المكتشفة فى الجدول الدورى للعناصر ومسمياتها المتفق عليها

العنصر	الإسم	الرمز	تكريما لـــــ
101	Mendelevium – منذليفيوم	Md	منذليف العالم الروسى
102	Nobelium – نوبيليوم	No	ألفريد نوبل المخترع السويدى
103	Lawrencium – لورنسيوم	Lr	أرنست لورنس مخترع السيكلترون
104	Rutherfordium – رذرفورديوم	Rf	أرنست رزرفورد من رواد علم الفيزيقا
105	Dubnium – دوبنيوم	Db	مختبر دوبنا الروسى
106	Seaborgium – سيبرجيوم	Sg	كلين سيبورك كيميائى أمريكى ساهم فى اكتشاف 11 عنصر صنعيا
107	Bohrium – بوهريوم	Bh	نيلز بوهر عالم فيزيقا دنماركى
108	Hassium – هاسيوم	Hs	الولاية الألمانية هيسن وتقع فيها دارمشتات
109	Meitnerium – ميتنيريوم	Mt	ليز مايتنز عالمة فيزيقا نمساوية

عن: أرمبروستر و هسبرجر (Armbruster and Hessberger 1998)

يعطى جدول 1-3 أسماء آخر العناصر الكيميائية المكتشفة ذات الأرقـــام 101-109، التى تم الاتفاق عليها، بعد خلافات طويلة، فى اجتماع الاتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC فى أغسطس عام 1997. وتجدر الإشارة إلى أن مسميات هذه العناصر لا تشير إلى مكتشفيها ولكن إلى علماء كيمياء وفيزيقا سابقين أثروا علم الكيمياء، ومعظمهم حاصل علــى جائزة نوبل. فمثلا العنصر رقم 101 (منديليفيوم) لا يرجع إلى مكتشفه ولكنه سمى نسبة إلــى العالم الروسى مندليف، الذى يعود إليه الفضل فى تصميم الجدول الدورى للعناصر، ممــا أدى إلى اكتشاف كثير من العناصر المجهولة.

يتأثر التصرف الجيوكيميائى للعناصر بمختلف أنواعها بخاصتين أساسيتين هما:

1. حجم الأيونات (نصف القطر الأيونى).
2. تكافؤ الأيونات.

وترتبط هاتان الخاصتان ارتباطا وثيقا بالبنية الإلكترونية لذرة العنصر. فنجد أن نصف القطــر يزداد فى المجموعة الواحدة من أعلى الى أسفل، وذلك بسبب زيادة العدد الذرى واســـتحداث أغلفة جديدة لاستضافة الزيادة الحاصلة فى عدد الإلكترونات (شكل 1-4)، ولكنه يقـــل فـــى الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين وذلك عكس ماهو متوقع من زيادة فى الحجم بزيادة العدد الذرى. ويرجع سبب ذلك إلى الفقدان المتزايد للإلكترونات؛ إذ يفقد الصوديوم العنصــر الأول فى الدورة الثانية إلكترونًا واحدًا فقط عند تأينه، فى حين يفقد السليكون من نفس الدورة أربعــة إلكترونات. ينجم عن الفقدان المتزايد للإلكترونات قوة جذب أكـــبر لنـــواة الســـليكون علـــى الإلكترونات الخارجية وبالتالى تقلص أكبر لمثل هذه الأيونات.

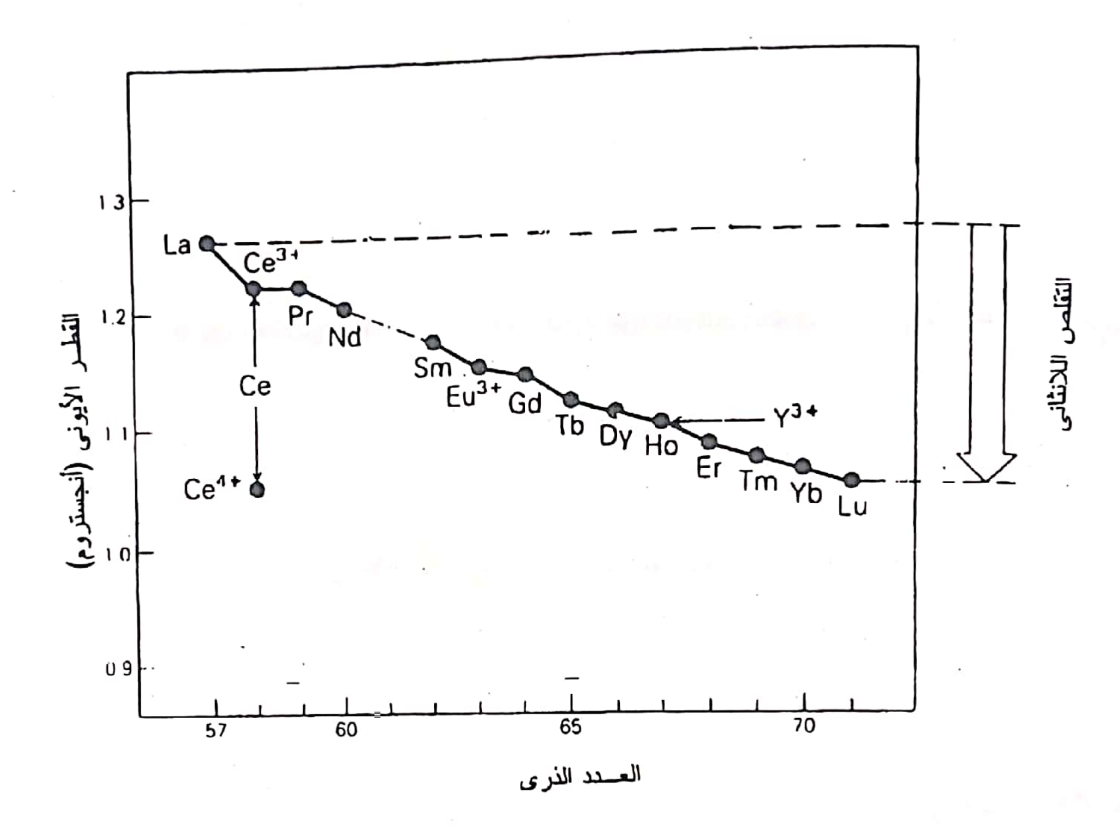
توجد عناصر المجموعة الانتقالية على حالات متعددة من التكافؤات، ويتقلص نصـــف قطر العنصر الواحد بزيادة التكافؤ [Fe^{3+} = 0.57 A; Fe^{2+} =0.71A] وذلـــك لنفـــس الســـبب السالف الذكر. هناك ظاهرة أخرى، وهى ظاهرة صغر نصف القطر بالرغم من زيادة العـــدد الذرى نشاهدها فى مجموعة عناصر الأرض النادرة (REE) حيث يصغر نصف القطر مـــن 1.13 أنجستروم فى اللانثانوم (La) ذى العدد الذرى 57 إلى 0.94 أنجستروم فى اللوتشـــيوم (Lu) الذى عدده الذرى 71. يطلق على ظاهرة صغر نصف القطر مع زيـــادة العـــدد فـــى

مجموعة عناصر الأرض النـــادرة أو مجموعـــة اللنثـــانيدات بظـــاهرة **التقلـــص اللانثـــانى** lanthanide contraction (شكل 1–5).

Li +1	Be +2											B +3	C	N	O −2	F −1
Na +1	Mg +2											Al +3	Si +4	P +5	S −1, +6	Cl −1
K +1	Ca +2	Sc +3	Ti +3, +4	V +3, +4	Cr +3	Mn +2, +3	Fe +2, +3	Co +2	Ni +2	Cu +2	Zn +2	Ga +3	Ge +4	As +5	Se +6	Br
Rb +1	Sr +2	Y +3	Zr +4	Nb +5	Mo +6	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag +1	Cd +2	In +3	Sn +4	Sb +5	Te	I
Cs +1	Ba +2	La-Lu ↓	Hf +4	Ta +5	W +6	Re	Os	Ir	Pt	Au +3	Hg +2	Tl +3	Pb +2	Bi +3	Po	At
		La +3	Ce +3	Pr +3	Nd +3	Pm +3	Sm +3	Eu +3	Gd +3	Tb +3	Dy +3	Ho +3	Er +3	Tm +3	Yb +3	Lu +3
		Ac	Th +4	Pa	U +4	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

شكل 1–4 شكل عام للجدول الدورى موضحا به الأحجام الأيونية لمجموعة من العناصر.
عن: براونلو (Brownlow 1979).

يعود سبب هذه الظاهرة إلى قيام عناصر هذه المجموعة بإضافـــة الإلكترونـــات إلـــى أغلفتها الداخلية بدلا من الغلاف الخارجى، الأمر الذى ينجم عنه قوة جذب أكبر للنواة علـــى الأغلفة الخارجية، وتقلص متزايد لحجمها مع زيادة العدد الذرى. تتكـــرر ظـــاهرة التقلـــص اللانثانى هذه ولنفس الأسباب فى الأكتينيدات actinides. تسبب هذه الظاهرة الانتشار المتزامن لعناصر الأرض النادرة فى المواد الجيولوجية لتشابه أنصاف أقطارها وبنياتها الذرية.



شكل 1–5 رسم بيانى للتقلص اللانثانى لعناصر الأرض النادرة

مراجع الباب الأول

Armbruster, P. and Hessberger, F. P. (1998) Making New Elements, *Scientific American*. **279:** No. 3, 72-77.

Atkins, R.W. (1986) *Physical Chemistry*, 3*rd* ed. Oxford: Oxford University Press.

Brownlow, A. (1979) *Geochemistry*, Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc.

Gill, R. (1989) *Chemical Fundamentals of Geology*, Academic Div., Unwin Hyman ltd.

Henderson, P. (1982) *Inorganic Geochemistry*, Pergamon Press.

الباب الثانى

الكـــــــــون والأرض

♦ الكـــــون

*نظريات نشأة الكون *وفرة العناصر فى الكون *نشأة العناصر

♦ المجموعة الشمسية

* نشأة المجموعة الشمسية

♦ النيـــــازك

*تصنيف النيازك *التركيب الكيميائى للنيازك

♦ الأرض

*بنائية الأرض *بنائية اليابسة *بنائية القشرة *الـــتركيب الكيميـــائى للقشرة *بنائية الوشاح *التركيب الكيميائى للوشاح *اللـــب *الـــتركيب الكلى للأرض *التصنيف الجيوكيميائى للعناصر

تشير الدراسات الفلكية إلى أن الكون الفسيح يتألف من عدد كبير من الأنظمة النجمية التى تسمى بالمجرات. وأكثر ما نعرف عن هذه المجرات هو ما نعرفه عن مجرتنا التى تنتمى إليها مجموعتنا الشمسية، والتى تعرف باسم درب التبانة. ويقدر عدد نجوم درب التبانة بأكثر من 10 بليون نجم منتشرة على مساحة فى شكل بيضوى يبلغ قطره حوالى سبعين ألف (70000) سنة ضوئية (السنة الضوئية = 10^{13} كم). يوجد خلف مجرتنا هذه العديد من الأنظمه الأخرى المشابهة، التى تنتشر بشكل منتظم فى الفضاء فى هيئة غمامات مجرية أقربها إلى مجرتنا غمامة الأندروميد التى تبعد بحوالى 10^{13} سنة ضوئية.

نظريات نشأة الكون

حظيت نشأة الكون وتطور المادة النجمية بالكثير من المناقشات والدراسات التى تمخضت عن ظهور نظريتين لنشأته هما:

1. نظرية الكون الدينامى المتمدد

وتقول هذه النظرية بأن الكون كان ومازال فى حالة تطور مستمر. وتفترض أننا لو عدنا بالزمن إلى الوراء فإننا سنصل إلى الحالة التى كانت فيها المادة الكونية متجمعة فى نقطة واحدة أو فى نطاق صغير جدا وهى الحالة التى بدأ فيها الكون بالتمدد، كما تفترض الحسابات الفلكية أن العمر الفلكى للكون يقدر بحوالى 11×10^{9} سنة ضوئية.

2. نظرية الحالة الثابتة

وهى النظرية التى تعتبر أن الكون كان ومازال منذ الأزل على حالته التى هو موجود عليها الآن مع تطور بسيط لمادته. تؤيد الغالبية العظمى من العلماء الرأى الأول، كما

أن المؤشـــرات كلها تدل على أن النظرية الأولى أقرب إلى الحقـــيقة، وهو ماتـــؤيده الآيـــة الكريمة:

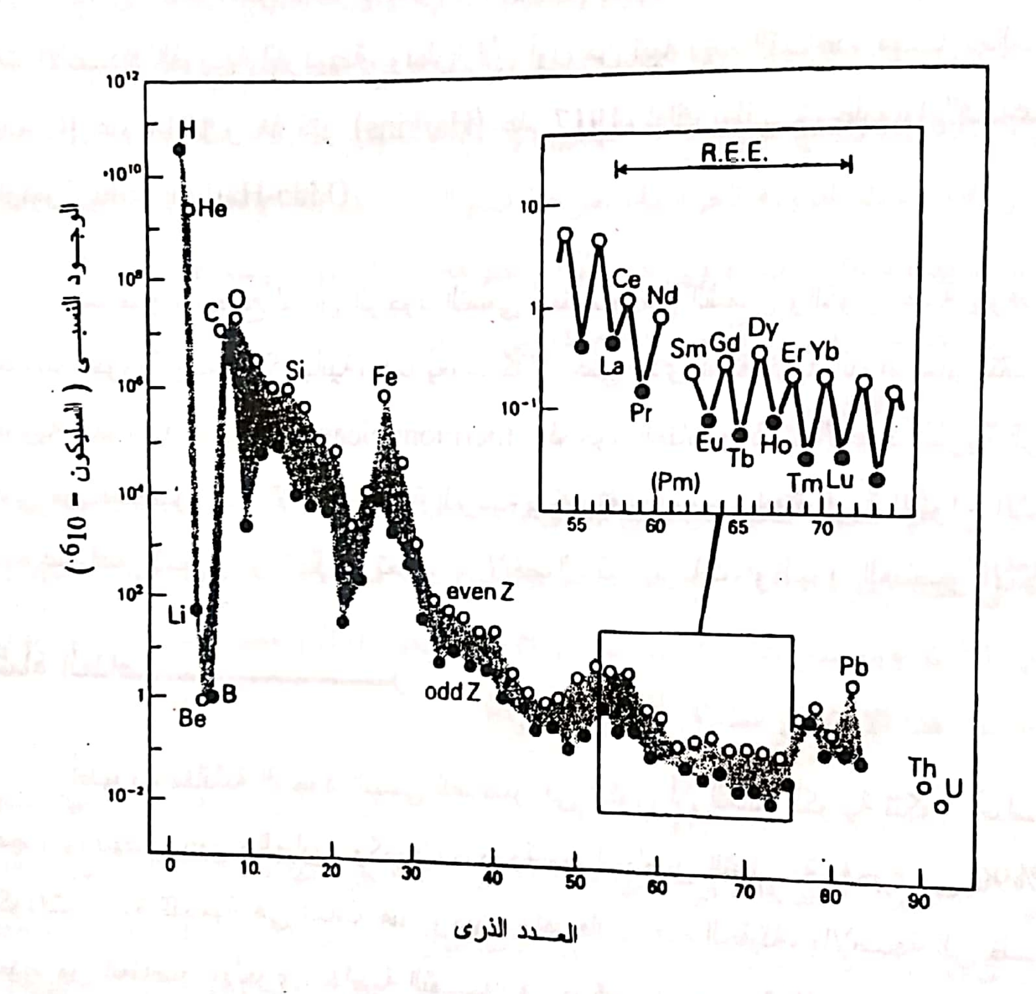
(بسم الله الرحمن الرحيم: أو لم ير الذيـــن كـــفروا أن الســـموات والأرض كانتـــا رتقـــا فـــفـــتـــقـــناهما..الآية) صدق الله العظيم. الأنبياء: 30، فـــفيها إشارة واضحة إلى أن الكون لـــم يكن مستقرا على حالة ثابتة وإنما تعرض بقـــدرة الله عز وجل إلى تطور مستمر حتى وصل إلى الحالة التى هو عليها الآن.

وفرة العناصر فى الكـــــــــــون

يصعب الـــتعرف فى وقـــتـــنا الحالى على المادة الكونيـــة الأولـــى، وذلـــك بســـبب تعرضها على مدى الزمن الكونى المتعاقب للـــتطور والتمايز المستمرين، اللذين نتج عنـــهما العديد من المواد التى تكونت منها النجوم والمادة بين النجمية والكواكب. نشأت أثـــناء هـــذا التطور عناصر ثـــقيلة على حساب العناصر الخفيفة. أما بالنسبة للوضع الحالى، فإن المـــادة الموجودة بين النجوم، التى تـــنشأ منها النجوم الحديثة العمر، تعتبر أفضل وسط لـــتـــقـــيـــيم وفرة العناصر فى الكون، فهى تـــشكل الجزء غير المتمايز من الكون تـــقـــريبا.

ونظرا لأنه من غير الممكن، من الـــناحية العملية، إجراء تحاليل مباشرة يمكن عـــن طريقها الـــتعـــرف على التركيب الكيميائى الكلى لمادة الكون، فـــقـــد تم اللجوء إلى تحليـــل خطوط الطيف الناتجة عن الإشعاعات التى تصدرها الأجزاء الساخنة من هذه المادة. وهنـــاك العديد من الأمثلة لهذه المحاولات منها تلك التى قام بها جولدشـــميدت (Goldschmidt) عـــام 1937، التى استطاع من خلالها تحديد نسبة الهـــيدروجين (H) والهـــيليوم (He) فى الشمس. أما بالنسبة لوفرة العناصر الأخرى فـــقـــد قام باســـتـــنتاجها من وجودها النسبى فى النيازك. وفى عام 1956، قام كل من سويس و يريى (Suess and Urey) بتجميع بيانات اعتمدا فيـــها جزئيا على الـــقياسات المباشرة وجزئيا على اعتبارات الاستقرارية الـــنووية. أما كـــاميرون (Cameron) فـــقـــد اعتمد فى تجميع بياناته على الـــنشآت الـــنووية.

أظهرت نتائج التحليل الطيفى للإشعاعات الناتجة عن الشمس وعن غلافها الجوى وجود تباينات كبيرة فى الوجود النسبى للعناصر فى الشمس والكون عامة (شكل 2-1)، التى يمكن تلخيصها فيما يلى:



شكل 2-1 منحنى الوجود النسبى للعناصر فى النظام الشمسى. تمثل البيانات المرصودة، بمقياس لوغاريتمى على المحور الرأسى، عدد ذرات كل عنصر مقابل كل مليون ذرة سليكون موجودة فى الكون. عن جيل (Gill 1989)

1. ينخفض الوجود النسبى بشكل واضح بزيادة العدد الذرى. فيشكل كل من الهيدروجين ذى العدد الذرى 1 والهيليوم ذى العدد الذرى 2 مثلا أكثر العناصر وجودا فى الكون، فى حين تنخفض نسبة هذا الوجود لكل من الثوريوم (Th) واليورانيوم (U)، ذات الأعداد الذرية 90 و 92 على التوالى إلى أدنى مستوى. يظهر الانخفاض فى نسبة الوجود

بشكل أكثر انحدارا بالنسبة للعناصر ذات الأعداد الذرية الأقل من 30، فى حين يقل هذا التفاوت فى العناصر ذات الأعداد الذرية الأعلى من 30.

2. العناصر ذات الأعداد الذرية الزوجية أكثر وجودا من العناصر ذات الأعداد الذرية الفردية. ونظرا لأن أول من تنبه لهذه القاعدة هما العالمان أدو (Oddo) عام 1914 و هاركنز (Harkins) عام 1917، لذلك يطلق عليها **"قاعدة أدو-هاركنز" Oddo-Harkins rule**.

مما سبق، يتضح لنا أن الوجود النسبى للعناصر فى الشمس والكون عامة يتوقف على الخاصة النووية وليس الكيميائية، كما يعتمد كذلك على مدى استقرارية النواة أمام التفاعلات النووية الحرارية thermonuclear reactions. فوجود العناصر ذات الأعداد الذرية الزوجية أعلى من العناصر ذات الأعداد الذرية الفردية يمكن تفسيره بعدم استقرارية الأنواع الأخيرة أمام عمليات الاحتراق والتحلل، وتعرضها لانفصال البروتونات، وظهور العناصر الأثقل.

نشأة العناصر

أظهرت مناقشة الوجود النسبى للعناصر فى الكون أن المادة الكونية تتكون أساسا من عنصرى الهيدروجين والهيليوم وكميات شحيحة من العناصر الثقيلة. فحوالى 90% من مكونات المادة النجمية هي أساسا هيدروجين. ولقد قادت هذه الحقيقة، بالإضافة إلى ظهور العديد من العناصر الأخرى، خاصة الثقيلة، فى تركيب المجموعة الشمسية، رغم عدم وجود بعضها فى المادة الأم، إلى افتراضات ونظريات حول العمليات التى يمكن أن تكون قد تمت وقادت إلى نشأة العناصر الأثقل.

يقدر العلماء بداية نشأة العناصر قبل تكون الأرض بحقبة كبيرة من الزمن تصل إلى حوالى 4.6 – 5 بليون سنة؛ ومازالت هذه النشأة مستمرة حتى وقتنا الحالى. وتضع هذه الافتراضات بداية هذه النشأة مع بداية تكون النجوم من تبرد غمامات الغاز التى كانت سائدة فى الكون الفسيح، التى تكونت منها المجرات. ولقد أشار كل من سويس ويُريى (Suess and Urey) و هويل Hoyle إلى أن هناك العديد من العمليات المتعاقبة التى حدثت

ومازالت تحدث فى النجوم والمسؤولة عن نشأة العناصر، والتى يمكن تلخيصها فـــى النقـــاط التالية:

1. فى الجيل الأول من النجوم (النجوم الأولية proto-stars) يحترق حوالى 12% من الهيدروجين، الذى يشكل الكتلة النجمية، عند درجة حرارة تقدر بحوالى 10^7 درجة مئويـــة H_2-burning cycle وينتج عن إحتراقه الهيليوم (He). وسميت هذه المرحلة، التى تمر بعـــدة مراحل من التفاعلات النووية الحرارية، بمرحلة المتوالية الرئيســـة main sequence stage، التى تختتم بانتهاء معظم الهيدروجين فى اللب واحتراقه إلى الهيليوم. ينجم عن هذا الاحـــتراق تمدد للجزء الخارجى للنجم وتقلص لجزئه الداخلى، الأمر الذى يقود إلى تهدم وانفجار النجـــم وتحوله إلى الجيل الثانى.

2. فى الجيل الثانى من النجوم، أى بعد مرحلة المتوالية الرئيسة، تصبـــح درجـــة الحرارة فى اللب (حوالي 10^8 °م) كافية لبدء مرحلة جديدة من الاحتراق، يبدأ فيها الـــــهيليوم (He) فى الاحتراق وينتج عن ذلك الكربون (C) والأكسجين (O) وبعض النـــــتروجين (N). كما ينتج عن هذا الاحتراق انطلاق أشعة الألفا (α).

3. يقود المزيد من الإنهيارات التى تتعرض لها النجوم، نتيجـــة لتمـــدد أجزائـــها الخارجية وتقلصها من الداخل، إلى ارتفاع متزايد فى درجة حرارتها والذى يتسبب إلى جـــانب اصطدام أشعة الألفا الناتجة فى (2) بالأكسجين والكربون إلى احتراقـــــها وظـــهور عنـــاصر المغنسيوم (Mg) ، السليكون (Si) ، الصوديـــــوم (Na) ، الكـــبريت (S) ، النيـــون (Ne) ، الأرجون (Ar) والكالسيوم (Ca)، وغيرها.

4. يقود الارتفاع المتزايد فى الحرارة إلى مزيد من الاحتراق وظهور العنـــــاصر الأثقل من السليكون حيث تبـــدأ مجموعـــة الحديـــد (Ni -Co - Fe - Mn – Cr) فـــى الظهور، وتسود حالة من الاتزان بين هذه العناصر وعنصر السليكون، لذا يطلق علـــى هـــذه المرحلة "مرحلة الاتزان".

5. تحدث العمليات 1-4، التى يتم أثناءها تكون العناصر الثقيلة حتى مجموعة الحديد، على مايبدو، فىالمراحل النهائية من مراحل نشأة الجيل الثانى من النجوم التى تتوقف عندها التفاعلات المنتجة للطاقة. تبدأ بعد ذلك عمليات اقتناص النيوترونات المنطلقة من عمليات الاحتراق السابقة، وينتج عن ذلك بناء العناصر الأثقل من الحديد حتى عنصر البزموت (Bi). يصاحب هذه العملية تحلل سريع لبعض العناصر المشعة مثل البولونيوم (Po) انبعاث لجسيمات البيتا (β) والألفا. تسمى هذه المرحلة "مرحلة الاقتناص البطيئ للنيوترونات slow neutron capture or s-process".

6. لتكون العناصر الأثقل من البزموث والغنية بالنيوترونات، اقترح العلماء حدوث اقتناص سريع للنيوترونات rapid neutron capture or r-process يقود إلى إضافة سريعة للنيوترونات إلى الأنوية المتحللة التى تطلق أشعة الألفا. يحدث تدفق النيوترونات اللازم لهذه العملية على مايبدو نتيجة للانفجارات العظيمة التى تحدث فى النجوم والمعروفة بالسوبرنوفا supernova.

المجموعة الشمسية

المجموعة الشمسية هى مجموعة من الكواكب التى تدور، تبعا لنظام ثابت وفى مسارات، حول نجم الشمس؛ أحد نجوم درب التبانة، وهذه الكواكب هى:

عطارد ، الزهرة ، الأرض ، المريخ ، المشترى ، زحل ، أورانوس ، نبتون ، وبلوتو.

نشأة المجموعة الشمسية

تشير نتائج الدراسات على الإشعاعات الشمسية، الناتجة عن التفاعلات النووية، التى يتحول أثناءها الهيدروجين إلى عناصر أثقل، وكذلك نسبة الهيدروجين الحالية إلى العناصر الأخرى، إلى أن الشمس لا يمكن أن يزيد عمرها عن 5 إلى 6 بليون سنة.

هناك إفتراض حول بداية تكون وتطور المجموعة الشمسية يلقى تأييدا كبيرا من عامة المفكرين، وهو أن مواد هذه المجموعة كانت فيما مضى جزءًا من سحابة ضخمة من الغازات والجسيمات الصغيرة المنتشرة فى مدار حول الشمس يزيد عن مدار بلوتو الحالى. تعرضت هذه السحابة فى البداية للتبريد الذى نتج عنه ظهور أنوية من المواد الصلبة، التى نمت فيما بعد بإضافة مواد جديدة متبردة إليها.

هذا النمو البارد، وليس البداية النارية كقطع متوهجة منفصلة عن الشمس، يمكن استنتاجه من مقارنة التركيب الكيميائى للمواد الكونية والأرضية اللتان تظهران اختلافات جلية، خصوصا فى نسب الغازات الخاملة. فالجاذبية الأرضية فى وقتنا الحالى كافية لجذب والاحتفاظ بكل الغازات ما عدا الهيليوم والهيدروجين. لذا فإن النقص الحاصل فى نسب المواد المتطايرة لا يمكن تفسيره بفقدانها فى الغلاف الجوى أثناء العصور الجيولوجية المتعاقبة، وإنما لأن المواد التى تتكون منها الأرض، أحد أعضاء المجموعة الشمسية، كانت فى وقت ما منتشرة كدخان على مساحة كبيرة، ولم تستطع قوى الجاذبية فى ذلك الحين الإبقاء على أغلب المواد المتطايرة، وخصوصا عنصرى النيون (Ne) والهيدروجين (H). تؤكد نظرية النمو البارد كذلك على ظاهرة الفقدان الأكبر للعناصر الخاملة عنه للمواد المتطايرة الأخرى الأكثر نشاطا، مثل بخار الماء، وثاني أكسيد الكربون، والنيتروجين، وغيرها. فلو نشأت الأرض كقطعة متوهجة منفصلة عن الشمس لتعرضت المكونات المتطايرة الأخرى للفقدان حالها فى ذلك حال العناصر الخاملة. أما فى درجات الحرارة المنخفضة فيمكن الاحتفاظ بالمركبات السريعة التبخر والنشطة كالماء، وثاني أكسيد الكربون، فى شكل معادن متميئة ومعادن كربوناتية أو بامتزازهم بين جزيئات المواد الأخرى. وتشير الدراسات المفصلة على نسب هذه المواد إلى أن الأرض وقت نشأتها لا يمكن أن تزيد درجة حراراتها عن بضع مئات من الدرجات المئوية.

النيـــــــازك

النيازك هى أجسام تسقط على الأرض من الكون الفسيح وبأحجام مختلفة، تتراوح ما بين الغبار الدقيق جدا إلى تلك التى يصل وزنها إلى عدة آلاف من الكيلوجرامات. يقدر عدد النيازك التى تسقط على سطح الأرض سنويا بخمسمائة نيزك تزن مايعادل مليون طن.

أهميـــــة دراســــة النيـــــازك

يمثل توفر المادة النيزكية أهمية خاصة لتطوير مفاهيمنا عن الســـلوك الجيوكيميـائى الحقيقى للعناصر وذلك للأسباب التاليـــــة:

1. تمثل المادة النيزكية عينات حقيقية من المادة الصلبة التي تتكون منها الأجــرام السماوية السابحة فى الفضاء خارج كوكب الأرض وغلافه الجوى، والموجودة بكميات كافيــة لإجراء دراسات عليها للتعرف على التركيب الكيميائى والخصائص الفيزيقية للمواد التى لــم تتأثر بالتغيرات التى تحدث على سطح الأرض.

2. تنتمى مواد النيازك إلى مواد فضائية صلبة من مرحلة مبكرة جدا يقدر عمرها بحوالى 4.7 بليـــون ســـة، فى حين يقـــدرعمر أقدم صخور عثر عليها على ســـطح الأرض بحوالى 6, 3 – 7, 3 بليون سنة.

3. مازالت بعض أنواع من النيازك بالرغم من قدم عمرها، فى حالة جيـــدة ولــم تتأثر بعوامل التعرية (مقارنة بصخور القشرة الأرضية المتمايزة والمتحولـــة) لذلـك، فـإن دراستها يمكن أن تعطى فكرة عن التركيب الكيميائى وتاريخ تطور المادة فى النظام الشمسى.

4. ظلت النيازك لملايين السنين سابحة فى الفضاء، قبل ســقوطها علــى ســطح الأرض، وتعرضت طوال هذه الفترة للأشعة الكونية، لذا فهى تمثل أكـــثر المـــواد ملاءمـــة لدراسة تأثير وتفاعلات الأشعة الكونية مع المواد الصلبة.

5. أثبتت الدراسات التى أجريت على سرعة تبرد النيازك الحديدية أن هذه الأجسام تكونت على أعماق تتراوح بيـــن 10 – 120 كم داخل الأجرام السماوية الأم قبل تفجرها.

6. تساعد دراسة توزيع وتمايز العناصر بين مكونات النيازك مثل الحديد والنيكـل وكبريتيد الحديد (الترويليت) والمعادن السليكاتية فى التعرف علـــى الســلوك الجيوكيميـائى للعناصر وطبيعة توزيعها على مجموعات العناصر السيدروفيلية siderophile والكالكوفيليـــة calchophile والليثوفيلية lithophile.

تصنيف النيـــــــازك

أشارت الدراسات التى أجريت على عينات مختلفة من النيازك، التى تم العثور عليـــها على سطح القشرة الأرضية على مدى الأزمنة الجيولوجية المتعاقبة، إلى ظـــهور اختلافــات واضحة فى تركيبها المعدنى. فهناك البعض الذى يتكون تماما من حديد ونيكل أصلى (ســبيكة من الحديد والنيكل المنفردين Fe-Ni alloy) إلى تلك التى تتكون كلية من معادن ســليكاتية. وأشارت مجمل هذه الدراسات إلى أنه يمكن تصنيف النيازك إلى ثلاث مجاميع رئيسة هى:

1. *نيازك صخرية أو ايروليت aerolites*

وهى نوع النيازك الذى يتكون أساسا من معادن سليكاتية. ولقد جرى تصنيف النيــازك الصخرية تبعا لنسيجها وتركيبها المعدنى إلى مجموعتين رئيستين هما:

- *الكوندريتات chondrits* وتحتوى إلى جانب المعادن السليكاتية على ســبيكة حديد ونيكل بنسبة 10% تقريبا.

- *اللاكوندريتات achondrites* وتحتوى إلى جانب المعادن السليكاتية علـــى سبيكة حديد ونيكل لاتزيد نسبتها عن 1%.

2. *نيازك صخر- حديدية stony irons أو سيدروليت siderolites*

وتحتوى على نسب متساوية من المعادن السليكاتية وسبيكة الحديد والنيكل.

3. *نيازك حديدية irons أو سيدريت siderites*

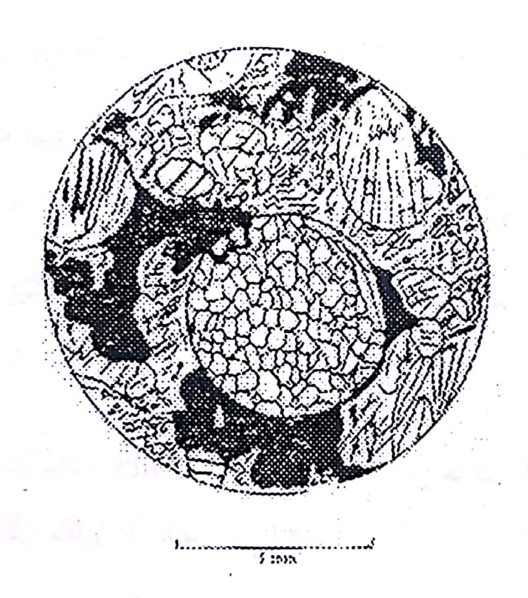
أكثر من 90% من مكوناتها المعدنية عبارة عن سبيكة من الحديد والنيكل.

النيازك الصخريـــــــــة

- **الكوندريتـــــــــات**

سميت هذه المجموعة بالكوندريتات لاحتوائها على جسيمات كروية أو بيضوية الشــكل يتراوح قطرها بين أجزاء من المليمترات إلى بضعـــــــة مليمترات، توجد فى أرضيــــــــة

ناعمة أطلق عليها كونـــــــــــــدرول chondrule، ومن هنا جاء الاسم كوندريت (شـــكلى 2-2 و 2-3). ولقد فسر ظهور مثل هذه الجسيمات إلـى التصلـد السـريع لقطـرات مـن المصهور السليكاتى. يتكون هذا النوع من النيـازك مـن حـوالى 40 % أوليفين + 30% بيروكسين + 10% سبيكة حديد ونيكل + 10% بلاجيوكلاز + 6% ترويليت إضافـة إلى بعض المعادن الثانوية مثل التينيت (Taenite) (انظـر النيـازك الحديديـة) + أبـاتيت (Apatite) + نحاس منفرد (Native Cu) + الدوبريليت (Daubrelite) + شـرايبرزيت (Schreibersite) + كروميت (Chromite).



شكل 2-2 رسم تخطيطى لشريحة ميكروسكوبية لأحد النيازك الكوندريتية.

عن: مولر وساكسنا (Mueller and Saxena 1977).



شكل 2-3 كوندرول لبيروكسين شعاعى فى أحد النيازك الكوندريتية.

عن: مولر وساكسنا (Mueller and Saxena 1977).

هناك نوع آخر من الكوندريتات يعتبر فريدا فى مجموعة النيازك الصخرية، وهو الكوندريتات الكربونية التى ليس لها نسيج كوندريتى، وتتكون أساسا من معادن سليكاتية حديدو-مغنيسية متميئة تشبه السربنتين والكلوريت فى كثير من خواصها، كماتحتوى إضافة إلى ذلك على نسب من المركبات العضوية قد تصل نسبها إلى 10%، ولقد أكدت الدراسات الحديثة على المصدر غير العضوى لمثل هذه المركبات التى يثار حولها جدل كبير. وقد جاء هذا التأكيد من الدراسات التى أجريت على نيزك "المورشيزون" الذى سقط على أستراليا علم 1969، والتى أثبتت أن هناك تشابها بين هذه المركبات العضوية وتلك المنتجة حراريا من جزيئات عضوية بسيطة. كما أن الأحماض التى لوحظ وجودها بهذا النيزك لا يوجد لأغلبها مثيل فى العضويات الطبيعية، إضافة إلى ذلك فقد لوحظ انعدام النشاط بها.

- **اللاكوندريتات**

تعتبر النيازك اللاكوندريتية أقرب النيازك شبها بالصخور الأرضية، ويصعب التعرف أو العثور عليها إلا إذا شوهدت ساقطة والتقطت بعد سقوطها. لذلك، فهى من أندر النيازك وأقلها وفرة. يتكون هذا النوع من النيازك أساسا من بيروكسين وبلاجيوكليز، كما يحتوى بعض منها على نسب مرتفعة من الأوليفين. أما المعادن الشحيحة فهى الكاماسيت (Kamacite) (انظر النيازك الحديدية) + تينيت + ترويليت (Troilite) + شرايبرزيت + كروميت + ماجنتيت (Magnetite) + كريستوباليت (Cristobalite).

النيازك الصخر-حديدية

تتكون النيازك الصخر-حديدية من معادن سليكاتية وسبيكة من الحديد والنيكل الأصلى بنسب متساوية. وهناك نوعان رئيسان يختلفان فى نوعية المعادن السليكاتية الداخلة فى تركيب كل منهم، وهذان النوعان هما:

- **البالازيت Pallasite**

تتكون سبيكة الحديد والنيكل فى نيازك البالازيت من كاماسيت وتينيت فى نمو متداخل ينتج عنه نسيج مميز يسمى بنسيج ويدمنستاتن (Widmanstatten) (انظر النيازك الحديدية).

ويشكل معدن الأوليفين أهم المعادن السليكاتية، ويوجد كبلورات كبيرة ومستديرة وأحيانا محدبة الشكل، إضافة إلى ذلك يحتوى هذا النوع من النيازك على كميات ضئيلة من النحاس المنفرد والترويليت والشرابيرزيت.

- **الميزوسيدريت Mesosiderite**

يختلف نسيج الميزوسيدريت عن البالازيت فى الانتشار الدقيق لسبيكة الحديد والنيكل، وكذلك فى نوعية المعادن السليكاتية. أهم المعادن السليكاتية فى نيازك الميزوسيدريت هى معادن الأورثوبيروكسين والبلاجيوكليز. إضافة إلى ذلك فهى تحتوى على كميات ثانوية من الترويليت وشذرات من الأوليفين المتغير التركيب والموجود فى أرضية ناعمة.

النيازك الحديدية Iron Meteorites

جرى تصنيف النيازك الحديدية تبعا لنسيجها ونسبة النيكل بها إلى الأنواع التالية:

- **الهيكساهيدريت Hexahedrite**

تتكون نيازك الهيكساهيدريت أساسا من سبيكة الكاماسيت بنسبة 92% تقريبا (الكاماسيت هو نوع سبيكة الحديد والنيكل، الذى لاتزيد نسبة النيكل به عن حوالى 6%). توجد سبيكة الكاماسيت على شكل بلورات كبيرة مكعبة الشكل. يوجد إلى جانب الكاماسيت أحيانا بعض المعادن الشحيحة مثل الترويليت والشرايبرزيت والداوبريليت والجرافيت والكروميت.

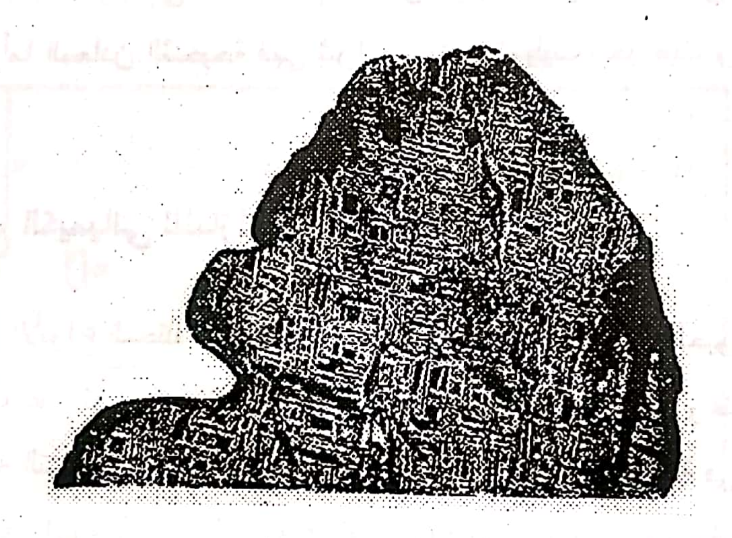
- **أوكتاهيدريت Octahedrite**

يتميز هذا النوع من النيازك بظهور نسيج ويدمنستاتن على الأسطح التى تتعرض للكى بوساطة الأحماض المسخنة (شكل 2-4). ويتمثل هذا النسيج فى ظهور صفائح من الكاماسيت فى شكل مواز لأسطح البلورات الثمانية (ومن هنا التسمية أوكتاهيدريت). يوجد على الحواف الخارجية لصفائح الكاماسيت معدن التينيت (سبيكة الحديد والنيكل التى تصل نسبة

النيكل فيها إلى 30%) وتمتلئ الفراغات الموجودة بين الصفائح بخليط متداخل من حبيبات دقيقة من الكاماسيت والتينيت يسمى بليسيت (Plecite). وهناك تصنيف فرعى لنيازك الأوكتاهيدريت وذلك تبعا لعرض صفائح الكاماسيت وكذلك تبعا لنسبة النيكل كما يلى:

- أوكتاهيدريت ذات صفائح خشنة جدا (< 5, 2 مم ونسبة النيكل 6–7%).
- أوكتاهيدريت ذات صفائح خشنة (2, 1–5, 2 مم ونسبة النيكل 5, 6 إلى 5, 7).
- أوكتاهيدريت ذات صفائح متوسطة (5, 0 – 2, 1 مم ونسبة النيكل 5, 6 – 10%).
- أوكتاهيدريت ذات صفائح رقيقة (2, 0 – 5, 0 مم ونسبة النيكل 5, 7 – 5, 10%).
- أوكتاهيدريت ذات صفائح رقيقة جدا (< 2, 0ونسبة النيكل 8 – 15%).

ويعتبر النوع المتوسط منها ألأكثر وجوداً.



شكل2–4 مقطع لأحد نيازك الأوكتاهيدريت يظهر به نسيج ويدمنستاتن

عن: مولر وساكسنا (Mueller and Saxena 1977).

هناك محاولات أخرى لتقسيم الأوكتاهيدريت وذلك تبعا لنسبة الجاليوم (Ga) والجرمانيوم (Ge)، تلقى حاليا نجاحا واسعا.

أهم معادن الأوكتاهيدريت هو الكاماسيت، إضافة إلى نسب متفاوته إلى شحيحة من التينيت والشرايبرزيت، إضافة إلى بعض المعادن الأخرى التى قد توجد بنسب ضئيلة وذلك مثل النحاس الأصلى، جرافيت، ألماس، كوهنيت (Cohenite)، دوبرليت (Daubrelite)،

سفاليريت (Sphalerite)، كالكوبيريت (Chalcopyrite)، فاليريت (Valerite)، كريستوباليت (Cristobalite)، روتيل (Rutile)، إلمنيت (Ilmenite)، كروميت (Chromite) وكلورأباتيت (Chlorapatite). النسيج المميز هو نسيج ويدمنستاتن كما تتميز صفائح الكاماسيت بظهور خطوط نيومان (Neumann). ولقد فسر ظهور هذا النسيج بأنه ظاهرة مميزة للفظ محاليل دون حد التصلد subsolidus exsolutions فى خليط معدنى تعرض وهو فى درجات الحرارة العالية للتبريد البطىء.

- **أتاكسيت Ataxite**

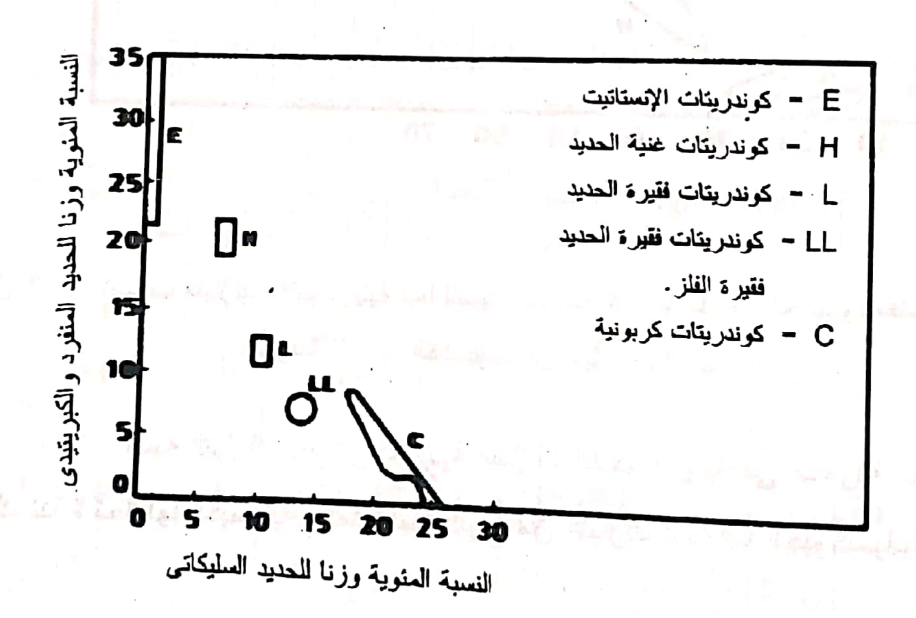
تحتوى نيازك الأتاكسيت على أعلى نسبة من النيكل من بين النيازك الحديدية الأخرى. وقد تصل هذه النسبة أحيانا إلى 14%. أهم المعادن الرئيسة هى التينيت إلى جانب نسب أقل من الكاماسيت، أما المعادن الشحيحة فهى شرابيرزيت، ترويليت، جرافيت وبعض المعادن السليكاتية.

التركيب الكيميائى للنيازك

تعرضت الأنواع المختلفة من النيازك للعديد من الدراسات الجيوكيميائية، التى استهدفت التعرف على تركيب المادة الكونية ونظام انتشار العناصر بها. وهناك كم هائل من التحاليل الكيميائية التى أجريت، تشير جميعها إلى ظهور اختلافات متباينة فى النتائج، ومن الصعب جدا اختيار أى منها واعتباره ممثلا تمثيلا دقيقا للتركيب الكيميائى لهذه المادة الكونية. لذا، فقد تم اللجوء إلى حساب متوسط بعض نتائج هذه الدراسات واستخدامها فى التعرف على الطبيعة الجيوكيميائية التقريبية للأنواع المختلفة من النيازك والتى نوردها فيما يلى:

1. تعتبر النيازك الكوندريتية، من أوسع أنواع النيازك انتشارا وأكثرها تجانسا كيميائيا، وهذا ما أكدته نتائج التحاليل الكيميائية المبينة بالجدول 2-1. ولقد جرى تصنيف هذا النوع من النيازك تبعا لنسبة الحديد فى سبيكة الحديد والنيكل، مضافا إليها نسبته فى الصنف الكبريتيدى إلى نسبة الحديد المؤكسد فى الصنف السليكاتى (شكل 2-5) إلى الأنواع التالية:

- كوندريتات الإنستاتيت (E-Chondrites) وهى التى تحتوى على أقل من 0.5% FeO ونسبة أعلى من الحديد الأصلى والكبريتيدى.
- كوندريتات عالية الحديد (H-Chondrites) وتشكل سبيكة الحديد والنيكل فيها 14.2 - 19.8% ونسبة الترويليت 4.9% (مجموعة 1 بالجدول 2-1).
- كوندريتات منخفضة الحديد (L-chondrites) وتحتوى على 4.4 - 11.7% سبيكة حديد ونيكل و5-6% ترويليت (مجموعة 2 بالجدول 2-1).
- كوندريتات منخفضة الحديد منخفضة الفلز (LL-chodrites) وهى النوع الذى يحتوى على نسب ضئيلة من الحديد الأصلى و الحديد الكبريتيدى واللذان قد ينعدم وجودهما أحيانا، فى حين قد تصل نسبة الحديد السليكاتى فيها الى 19% (مجموعة 3 بالجدول 2-1).

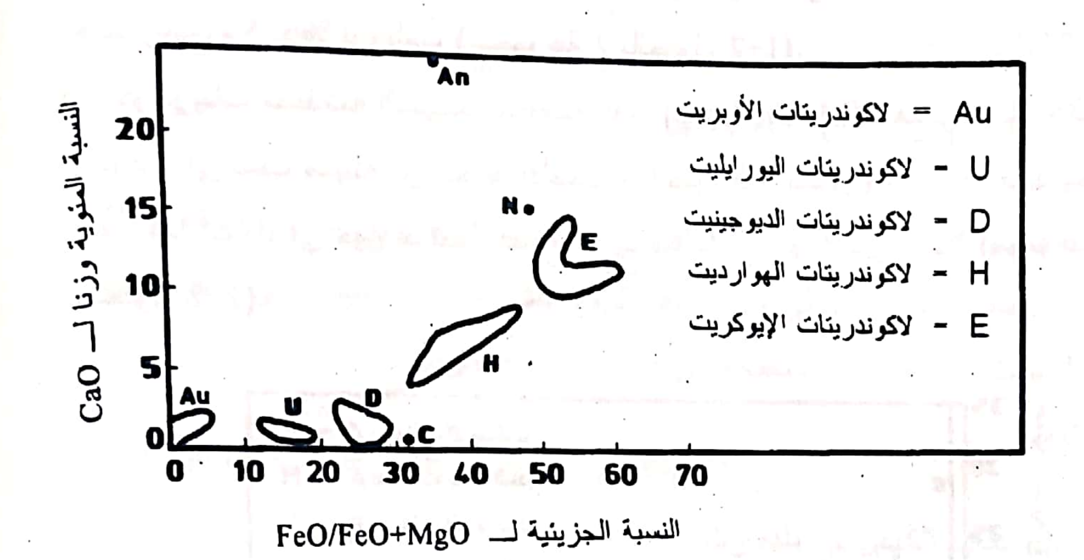


شكل 2-5 تصنيف النيازك الكوندريتية تبعا لنسبة الحديد السليكاتى أمام مجموع الحديد المنفرد والكبريتيدى. عن: كيل (Keil 1969).

2. تحتوى النيازك اللاكوندريتية على نسبة أقل من سبيكة الحديد والنيكل، وتتميز بنسيجها الخشن جدا، الأمر الذى يجعلها متغيرة التركيب الكيميائى (جدول 2-1). تبعا لتغير نسبة أكسيد الكالسيوم (CaO) إلى النسبة الجزيئية molar ratio لـ FeO/MgO (شكل 2-6) جرى تقسيم هذه المجموعة إلى نوعين:

▪ لاكوندريتات فقيرة الكالسيوم وتشمل الأوبريت (Aubrite) ، اليوريليت (Ureilite) والديوجينيت (Diogenite).

▪ لاكوندريتات غنية الكالسيوم وتشمل الهوارديت (Howardite) والإيوكريت (Eucrite).



شكل 2–6 تصنيف النيازك اللاكوندريتية تبعا للنسبة الجزيئية لأكاسيد كل من الحديد والمغنسيوم أمام النسبة الوزنية لأكاسيد الكالسيوم. عن: كيل (Keil 1969).

3. تشبه النيازك الصخر–حديدية النيازك اللاكوندريتية فى صعوبة العثور عليها، وكذلك ندرة تحاليلها الكيميائية. تنعدم لهذا النوع من النيازك البيانات الجيوكيميائية الموثوق بها.

4. تشكل النيازك الحديدية مجموعات متجانسة كيميائيا، وتتكون أساسا من حديد ونيكل ولاتختلف عن بعضها البعض كيميائيا إلا فى نسبة النيكل الموجودة فى نوعى سبيكة الحديد والنيكل، وهما النوع العالى النيكل وهو التينيت (Ni%30) والآخر المنخفض النيكل وهو الكامسيت (Ni%6). وتدل نسبة وجود هذين الصنفين على معدل التبريد الذى تعرضت له النيازك، حيث يتخطى الصنف المعدنى بالتبريد حقل الثباتية للتينيت إلى حقل التينيت

جدول 2–1 التركيب الكيميائي للنيازك الكوندريتية واللاكوندريتية.

	متوسط الهوارديت	متوسط الايوكريت	متوسط اليوريليت	متوسط الديوجينيت	متوسط الأوبريت	الكربوناتية 2	الكربوناتية 1	منخفضة الحديد الفلز	منخفضة الحديد	عالية الحديد	انستاتيتية
Fe	0.33	0.80	3.94	0.79	2.29	0	0	0.70	6.89	17.89	20.04
Ni	0.11	–	0.11	0.03	0.17	0	0	0.04	1.24	1.75	1.96
Co	0.05	–	0.05	–	–	0	0	0.81	–	0.08	0.07
FeS	0.73	0.41	1.66	1.12	1.25	7.67	15.07	5.18	7.31	4.96	7.27
SiO_2	49.57	48.17	40.83	52.11	54.01	28.69	22.56	40.52	39.41	36.40	41.53
TiO_2	0.11	0 ,51	0.15	0.19	0.06	0.09	0.07	0.09	0.14	0.13	–
Al_2O_3	8.71	13.91	0.54	1.18	0.67	2.19	1.65	3.00	3.73	2.70	1.55
MnO	0.78	0.46	0.40	0.32	0.14	0.21	0.19	0.32	0.31	0.31	–
FeO	13.26	15.99	12.16	16.05	0.97	21.08	11.39	19.45	13.95	8.93	0.34
MgO	16.10	7.10	37.43	25.85	35.92	19.77	15.81	25.65	23.31	23.39	23.23
CaO	6.53	10.94	0.87	1.41	0.91	1.92	1.22	1.51	1.68	1.66	0.74
Na_2O	0.95	0.67	0.11	0.004	1.32	0.22	0.74	1.07	0.70	0.96	1.26
K_2O	0.28	0.13	0.04	0.001	0.10	0.04	0.07	0.13	–	0.08	0.32
P_2O_5	0.07	0.11	0.08	0.01	0.22	0.32	0.28	0.35	0.12	0.08	0.18
H_2O	0.25	0.44	–	0.14	1.14	12.42	19.89	0.44	0.07	0.30	–
Cr_2O_3	0.42	0.39	0.85	0.80	0.06	0.44	0.36	0.64	0.27	0.52	0.56
NiO	–	–	–	–	0.26	1.50	1.23	–	0	–	–
CoO	–	–	–	–	–	0.08	0.06	–	0	–	–
C	–	–	2.23	–	–	2.78	3.12	0.26	–	0.10	–
مكونات أخرى¤	–	–	–	–	0.51	0.62	6.96	–	–	–	0.86
المجموع	101.05	100.03	101.45	100.00	100.00	100.04	100.65	100.16	99.13	100.28	99.91

¤ فى النيازك الكربوناتية 1 و 2 تمثل هذه المكونات وزن فاقد التسخين loss on ignition والتى تعادل المكونات العضوية المركبة complex organic matter أما بالنسبة لبقية النيازك فإن القيمة تمثل محتوى العينة من CaS.عن: هندرسون (Henderson 1982).

والكامسيت، والذى يبدأ فيه تكون نويات من الكامسيت تنمو مع استمرار التبريد وتزداد نسبته على حساب التينيت.

5. يؤكد التوافق شبه التام بين متوسط التركيب الكيميائى للنيازك الحديدية ومتوسط التركيب الكيميائى لسبيكة الحديد والنيكل، المفصولة من النيازك الكوندريتية، على المصدر الواحد للنوعين من النيازك. وربما تكونت النيازك الحديدية بانفصالها عن النيازك الكوندريتية نتيجة لتعرض الأخيرة لانصهار جزئى أو كلى فى الفضاء.

جدول 2-2 مقارنة النسب المئوية لذرات العناصر الرئيسة غير المتطايرة فى كل من النظام الشمسى والنيازك الكوندريتية.

العنصر	الشمس	النيازك الكوندريتية
Si	34.7	36.3
Mg	27.4	33.2
Fe	30.9	21.8
Na	2.19	1.59
Al	1.74	3.45
Ca	1.56	1.78
Ni	0.90	0.995
P	0.24	0.182
Cr	0.17	0.283
Mn	0.087	0.249
Ti	0.053	0.0888
K	0.055	0.115

عن: سيوس ويرى (Suess and Urey 1956)

مما سبق، يتضح لنا جليا، أن التركيب الكيميائى للمجموعات الرئيسة من النيازك يظهر ارتباطا وثيقا ومباشرا بنسبة الصنف الفلزى إلى الصنف السليكاتى حيث تحدد هذه النسبة الفوراق بين المجموعات الرئيسة الثلاث للنيازك: الصخرية، و الصخرحديدية، والحديدية. فالبيانات الكيميائية المتوفرة عن النيازك الحديدية والصخرحديدية لم تساعد فى

إعطاء أية دلالات عن عمليات نشأة وتطور المواد الداخلة فى تركيبها وإنما يمكن الاستفادة منها فى بعض الدراسات الخاصة. وقد ينطبق الشئ نفسه على النيازك اللاكوندريتية.

من ناحية أخرى، تعتبر النيازك الكوندريتية أهم أنواع النيازك وأكثرها فائدة فى الدراسات الجيوكيميائية، فهى تمثل المجموعة الأكثر تجانسا، وخاصة بالنسبة للعناصر غير المتطايرة. وتختلف الأنواع المتعددة منها فى درجة أكسدة الحديد الداخل فى تكوينها. بمقارنة النسب المئوية لذرات العناصر الرئيسة فى كل من النيازك الكوندريتية والنظام الشمسى (جدول 2-2) يتضح التطابق الجيد بين المادتين، والذى ربما يشير إلى المصدر الواحد.

الأرض

عرفنا مما سبق أن هناك إجماعا على أن كوكب الأرض تكون من تجمع مواد متبردة من سديم الشمس؛ وهناك رأيان حول الطريقة التى تم بها هذا التجمع؛ هما التجمع المتجانس والتجمع غير المتجانس. يقترح مؤيدو التجمع المتجانس أن معدل الانفصال والتجمع كان أبطأ من معدل التبريد. ولهذا السبب، بقى الاتزان الكيميائى بين نتاج التكثيف والغازات الساخنة والمواد المتكثفة مسبقا محافظا عليه، وتجمعت الأرض كوحدة متجانسة تعرضت فيما بعد لعمليات اختزال مصحوبة بفقدان للمواد المتطايرة وانصهار وتمايز نتج عنه التكوين غير المتجانس الذى تبدو عليه الآن. ولمزيد من التفاصيل يراجع رنجوود (Ringwood, 1975). على الجانب الآخر، يشير مؤيدو التجمع غير المتجانس إلى حدوث التكوين النطاقى للأرض وقت النشأة، وذلك من تجمع مبكر عالى الحرارة للحديد والنيكل فى شكل سبيكة مكونا لب الأرض. تبع هذا التجمع، مع استمرار الانخفاض فى درجات الحرارة، تجمع للأجزاء الخارجية من مواد سليكاتية للحديد والمغنسيوم والبوتاسيوم.

تشير الدراسات النظرية، لتتابع نتاج التكثيف، إلى تكثف المواد السليكاتية والأكاسيد الغنية بالألومنيوم والكالسيوم قبل سبيكة الحديد والنيكل الأصلى وهذا ما دعا أندرسون وهانكس (Anderson & Hanks, 1972) إلى توقع احتواء لب الأرض على عناصر أخرى

مثل الكالسيوم (Ca)، الألومنيوم (Al)، التيتانيوم (Ti)، اليورانيوم (U) ومجموعة من عناصر الأرض النادرة (REE) إلى جانب سبيكة الحديد والنيكل.

يحتاج كلا الرأيين إلى العديد من الإيضاحات، ولكل منها مؤيدوه ومعارضوه. ومثلما أن هناك اختلافات حول طريقة النشأة، هناك أيضا اختلافات حول متى تجمعت الأرض كوحدة متكاملة ؟. يفترض الرأى السائد أن الأرض تم تجميعها قبل 4.6 بليون سنة، وهذا هو العمر المقترح للأرض، فى حين أن أقدم صخور تم العثور عليها على سطح الأرض حتى الآن لا يزيد عمرها عن 3.8 بليون سنة.

فى مستهل مناقشتنا لجيوكيميائية الأرض، التى تشمل أساسا نظام توزيع وهجرة العناصر بها، سنحاول التعرف أولا على بنائيتها.

بنائية الأرض

يتكون كوكب الأرض من ثلاث وحدات رئيسة، هى الغلاف اليابس أو الغلاف الصخرى lithosphere، والغلاف المائى hydrosphere، والغلاف الجوى atmosphere، وهو الجزء الذى يغلف الجزءين السابقين، والمنتشر فى الفراغ المحيط بالأرض، إلى جانب انتشاره كذلك فى باطنهما إما ذائبا فى الغلاف المائى أو محبوسا فى مسام مكونات الغلاف اليابس.

بنائية اليابسة

منذ ظهور علم الجيولوجيا، والعلماء متجهون لمعرفة التكوين الداخلى والتركيب الكيميائى للأرض. فاتجهوا أولا لدراسة صخور القشرة الموجودة على السطح، ثم اتجهوا بعد ذلك، من أجل الوصول إلى تفسير للمشاكل التى اصطدموا بها على السطح، إلى محاولة التعرف على مواد الأعماق. فبدأوا بعمل حفر عميقة فى جوف الأرض وأخذ عينات منها ودراستها. وقد وصل عمق بعض هذه الحفر إلى بضعة كيلومترات. كما قاموا، إضافة إلى ذلك، بدراسة المناطق التى حدثت بها عمليات تعرية واسعة النطاق. والتى أزيلت بوساطتها طبقات من الأرض حتى عمق 25 كم. لكن كل هذا كان غير كاف لمعرفة التكوين الداخلى

للكرة الأرضية، وذلك إذا ما قورنت هذه الأعماق بنصف قطر الأرض الذى يساوى 6400 كم. لكن مع تقدم الجيولوجيا والاستعانة بالعلوم الأخرى مثل الفيزيقا نتج علم الجيوفيزيقا الذى أمكن الاستعانة به فى دراسة العمليات الجيولوجية التى تحدث فى جوف الأرض، وبالتالى أمكن الوصول إلى إجابات لكثيرٍ من الاستفسارات التى كانت الإجابة عليها أمرًا مستحيلا فى الماضى.

الدلالات الجيوفيزيقية

تمثل الزلازل، التى تتسبب فى الكثير من الدمار والآلام للبشرية، أهم الظواهر الفيزيقية الطبيعية التى استعان بها العلماء فى علم الجيولوجيا والجيوفيزيقا وخاصة للإجابة على الاستفسارات حول التكوين الداخلى للأرض. والزلازل هى حركات تحدث فى جوف الأرض نتيجة لتعرض صخور باطن الأرض لقوىً مختلفة، التى إذا ما اشتدت قوتها نتج عنها تكسر وتداع لطبقات الأرض العميقة، الأمر الذى ينجم عنه انطلاق طاقة هائلة على شكل موجات رجفية seismic waves تسير فى جوف الأرض أو على السطح منطلقة من المركز ومتسببة فى حدوث الزلازل. ولقد أمكن رصد هذه الموجات بواسطة أجهزة، تسمى مرجاف أو راسمة الزلازل seismographs [زلازل = seismos، كاتب أو مسجل = graph]، تقوم بتسجيل حركة الموجات الرجفية على ورق فى شكل رسوم بيانية "رسم الزلازل seismograms". وبدراسة هذه الأشكال البيانية وتحليلها يمكن التوصل إلى جميع المعلومات الخاصة بها مثل قوتها، سرعتها، نقطة انطلاقها والمناطق التى يحتمل تأثرها بها. ويمكن التوصل إلى جميع هذه المعلومات فى دقائق مما يسهل سرعة إنذار المنطقة المهددة.

وقد بينت دراسات تحليل رسومات الرصد الزلزالى وجود نوعين من الموجات، هما موجات داخلية تخترق جوف الأرض حتى منطقة اللب "*موجات جوفية*" body waves، وأخرى لاتسير إلا بالقرب من سطح القشرة أو على السطح، وتنعدم كلما تعمقنا داخل الأرض "*موجات سَطحية*" surface waves. وتعبر الموجات الجوفية باطن الأرض على حالتين: أفقية ضاغطة، أى أن جزيئات المادة تتحرك فى اتجاه تحرك الموجة وهى أول الموجات وصولا

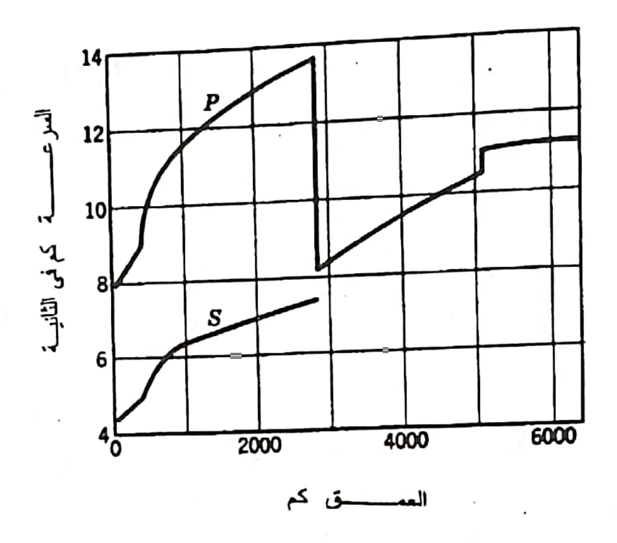
إلى محطة الرصد ولذلك تسمى "*بالموجات الأولية*" (أو P-waves)، أو يطلق عليها كذلك، بسبب الطريقة التى تعبر بها جوف الأرض، "*الموجات الضاغطة*". يسير هذا النوع من الموجات فى جميع حالات المادة الصلبة والمائعة (أو السائلة) والغازية. وتعتبر الموجات الأولية أقل الموجات تأثيرا (من ناحية التدمير) فى القشرة الأرضية. ويتحرك النوع الثانى من الموجات الجوفية رأسيا وقاصا للمادة، أى إن جزيئات المادة هنا تتحرك فى الاتجاه العمودى على خط سير الموجة وهى ثانية الموجات وصولا إلى محطة الرصد لذلك تسمى "*الموجات الثانوية*" (S-waves)، أو كذلك بسبب الطريقة التى تعبر بها جوف الأرض "*بالموجات القاصة*". ولا يسير هذا النوع من الموجات إلا فى الأوساط الصلبة ويختفى فى الأوساط السائلة والغازية. وتعبر الموجات السطحية الأرض على أعماق ضحلة، وهى أكثر الموجات إحداثا للدمار على سطح القشرة الأرضية وآخرها وصولا إلى محطة الرصد، ومن هنا الاسم "*الموجات الطويلة*" (L-waves) وتسير فى جميع أنواع المادة. وحيث إن الموجات السطحية لا تسير إلا على سطح الأرض وينعدم تأثيرها كلما تعمقنا فى باطن الأرض، لذا فإن أكثر الموجات أهمية للتعرف على خصائص باطن الأرض هما الموجتان الأولية الضاغطة (الموجة P) والثانوية القاصة (الموجة S).

تحليل الظواهر الزلزالية

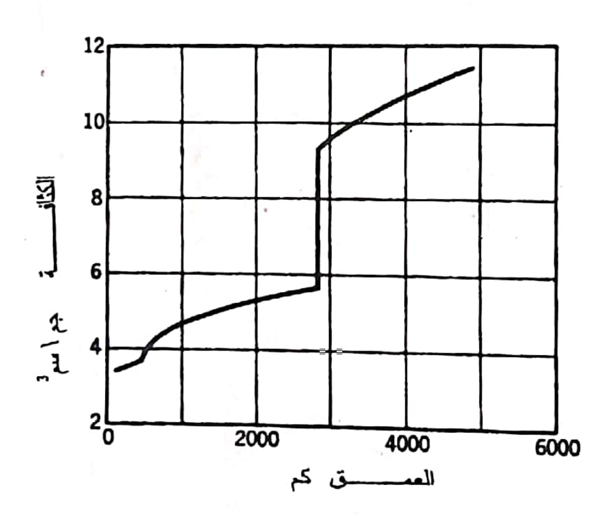
كشفت الدراسات التى أجريت على سلوك هذين النوعين من الموجات الجوفية أثناء عبورهما لباطن الأرض عن الحقائق التالية:

- يسير هذانالنوعان من الموجات فى باطن الأرض بسرعتين مختلفتين وحتى فى نفس المادة، وتبلغ سرعة الموجة الأولية (P) تقريبا ضعف سرعة الموجة الثانوية (S).
- تتزايد سرعة هاتين الموجتين مع زيادة العمق، فترتفع سرعة الموجة الأولية من 7 –8 كم فى الثانية بالقرب من السطح إلى 8–9 كم فى الثانية على عمق 30كم.
- بعد عمق 30 كم يحدث ارتفاع كبير ومفاجئ فى سرعة هاتين الموجتين.

• تسير الموجتان بعد ذلك بسرعتين متزايدتين حتى عمق 2900 كم، حيث يحدث بعد ذلك تغير مفاجئ فى سلوكهما إذ تختفى الموجة الثانوية فى حين تنخفض سرعة الموجة الأولية من 14 كم تقريبا فى الثانية إلى 8كم فى الثانية تقريبا (شكل 2-7).



شكل 2-7 سرعة الموجتين الأولية والثانوية فى باطن الأرض. عن: بولن (Bullen 1963)

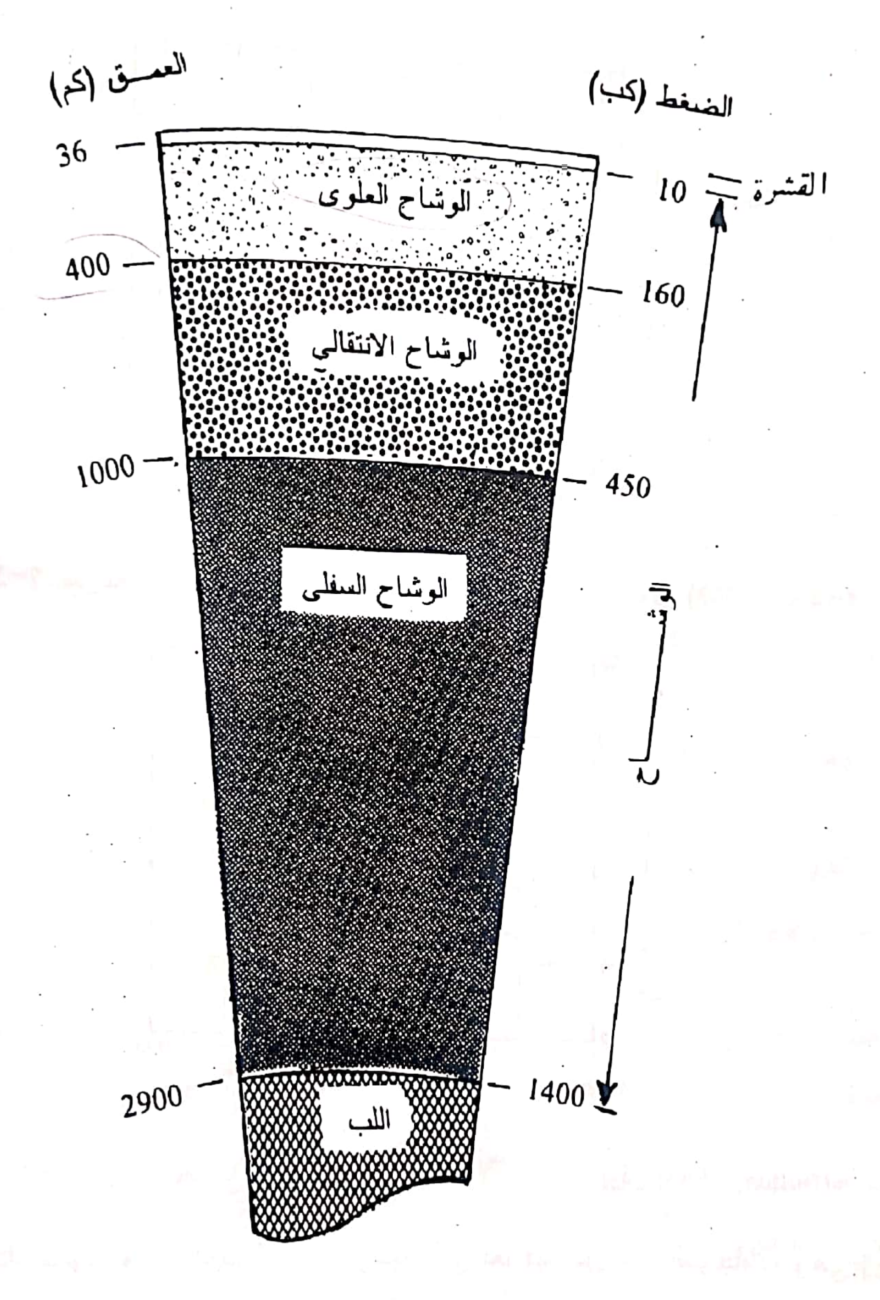


شكل 2-8 تغير الكثافة مع زيادة العمق فى باطن الأرض. عن بولن (Bullen 1963)

من هذا السلوك ومن الخصائص الفيزيقية التى نعرفها عن هذه الموجات، وهى زيادة سرعتها بزيادة كثافة المادة التى تمر من خلالها، نستنتج مايلى:

أ. زيادة كثافة المادة الأرضية مع زيادة العمق كما هو موضح فى شكل 2-8.

ب. تشير التغيرات المفاجئة عند عمق 30 كم و2900 كم إلى أن هناك تغيرا أساسيا في نوعية المادة عند هذين العمقين. وأن الأرض يمكن أن تكون مكونة من ثلاث نطاقات رئيسة (شكل 2–9) كما يلي:



شكل 2–9 بنائية الأرض.

عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982)

النطـــــــاق الأول

وهو الجزء من الأرض الذى يبدأ من السطح ويمتد حتى عمق 30-60 كم، وسمى هذا النطاق بالقشرة crust. ويقترح وجـود خـط وهــمــى أسـفــله يسمى "خط اللااستمرارية لموهو Moho discontinuity" أو فاصل موهو.

النطــــاق الثانـــى

وهو الجزء الذى يبدأ بعد عمق 30-60 كم ويستمر حتى عمق 2900 كم فى جـــوف الأرض ويسمى هذا النطاق بالوشاح mantle، ويقترح وجود خط وهمى فاصل على حـــدوده السفلية يســـمى "خـــط اللااســـتمرارية لوايشـــرت و جوتنـــبرج" (Weichert-Guttenberg discontinuity) وهو الحد الذى يحدث عنده انخفاض فى سرعة الموجة الأوليـــة، وإختفـــاء للموجة الثانوية، ويفصل الوشاح عن اللب.

النطاق الثالــــــــــث

وهو لب الأرض core ، الذى يبدأ عند عمق 2900 كم.

بنائيـــة القشــــرة

القشرة هى الجزء العلوى من الغلاف اليابس الذى يشكل القارات وقيعان البحار، التـــى تتغير سماكتها من مكان إلى آخر تبعا للتضاريس. فأقل سماكة لها فى قيعان البحـــار حيـــث لاتزيد عن خمسة كيلومترات فى حين تصل أعلى سماكة لها تحت سلاسل الجبال العالية حيث تصل إلى 65 كم، كما هو الحال تحت سلاسل جبال الهيمالايا الشاهقة الارتفاع. أمـــا تحـــت القارات المنبسطة فتتروح سماكتها ما بين 30 إلى 35 كم.

وتشير الدراسات والتحاليل التى أجريت على صخور القشرة إلى حدوث تغـــير فـــى التركيب مع زيادة العمق، من تركيب جرانيتى و/ أو جرانوديوريتى قرب السطح إلى تركيـــب بازلتى فى الأجزاء السفلية منها. وأظهرت الدراسات على قيعان البحار أن هذا الجـــزء مـــن

القشرة يتكون فى معظمه من صخور مافيّة مثل الجابرو والبازلت. ولم يستدل فى أى مكان هناك على وجود صخور جرانيتية أو جرانوديوريتية، لذا فقد جرى تقسيم القشرة إلى طبقتين: طبقة تتكون فى معظمها من صخور فلسية سميت بالطبقة السيالية (sial) أى طبقة الصخور التى تتكون معادنها أساسا من السليكون (Si) والألومنيوم (Al) وهى الطبقة العلوية من القشرة؛ وطبقة سفلية تتكون أساسا من صخور جابرو أو بازلت وسميت بالطبقة السيمائية (sima) أى الطبقة التى تتكون من صخور أغلب مكوناتها السليكون (Si) والمغنسيوم (Mg) وهى الطبقة المكوّنة لقيعان البحار والمحيطات وتكون عادة مغطاة بطبقة من الرسوبيات القادمة من القارات، التى تكونت نتيجة لعمليات الترسيب التى تمت على مدى ملايين من السنين.

أظهرت الدراسات المباشرة على القشرة أن هذا التقسيم ليس دقيقا فى مجمله (خاصة فيما يتعلق بتركيب القشرة السيالية)، حيث لاتحتوى هذه الطبقة على صخور سيالية فقط بل هناك أنواع أخرى من الصخور المتغيرة التركيب، التى تشارك فى تكوين الجزء العلوى من القشرة. فبجانب الصخور السيالية، وجدت كذلك نسبة لابأس بها من الصخور السيمائية. وهناك بعض التقديرات لنسب هذين النوعين من الصخور فى الطبقة السيالية كما يلى:

85-88% صخور جرانيتية (جرانيت + جرانوديوريت)

13-17% صخور جابرو وبازلت.

فى عام 1969 قام ويديبول (Wedepohl) بوضع تقدير حجمى أدق لنسب أنواع الصخور النارية الشائعة فى القشرة السيالية كما يلى:

جرانيت	44 حجم%	جابرو وبازلت	13 حجم%
جرانوديوريت	34 حجم%	بريدوتيت	0.5 حجم% وأقل
كوارتزديوريت	8 حجم%	سيانيت وصخور سيمائية متنوعة	0.5 حجم% وأقل
ديوريت	1 حجم%	أنورثوزيت	0.5 حجم% وأقل

وإلى جانب هذه الصخور النارية، هناك كذلك أنواع من الصخـــور الأخـــرى، مثـــل الرسوبية والمتحولة التى توجد بنسب متباينة بجانب بعضها البعض أو فوق بعضها البعـــض مطوية أو مكسرة إلى كتل مختلفة الأشكال والمقاسات، ولكنها لاتشكل فى مجملـــها إلا 5%، فقط فى حين تشكل الصخور النارية حوالي 95% من المجموع الكلى للصخور. وتشير نتـــائج القياسات الزلزالية والمراقبات المباشرة إلى أن تركيب القشرة يتدرج مـــن تركيـــب سـليكى (حمضى أو فلسى) بالقرب من السطح عبر التركيب المتوسط مع زيادة العمق إلـــى تركيـــب قاعدى (أو مافى) فى أسفل القشرة. وبما أن القشرة فى حالة اتزان مستمر، فإن التغيرات التى تطرأ على التركيب الكيميائى فوق السطح تعادل فى الأعماق وذلك بانتشار مواد ذات كثافـــات مختلفة، ويصل هذا التعادل أحيانا حتى منطقة الوشاح. يطلق على القشـــرة السـيالية أحيانـــا بالقشرة القارية continental crust باعتبارها ذلك الجزء من الأرض الذى لاتظهر صخـــوره إلا فى القارات وتختفى فى قيعان البحار والمحيطات. وللسبب نفسه، تسمى القشرة الســيمائية بالقشرة المحيطية oceanic crust. ويفصل بين القشرة ذات التركيب غير المتجانس والوشـــاح الأكثر تجانسا خط موهو الوهمى.

التركيب الكيميـــائى للقشـــرة

خلصنا من مناقشتنا لبنائية القشرة إلى تكونها أساسا من صخور نارية تشغل حوالـــى 95% من مجمل الصخور المشاركة فى بنائيتها، فى حين لا تزيد نسبة الصخـــور الرســوبية والمتحولة عن الـــ 5% المتبقية. وهناك العديد من المحاولات التى أجريت لمعرفة الـــتركيب الكيميائى للقشرة منها المحـــاولة الرائـــدة التى قـــام بـــها كـــل مـــن كـــلارك و واشنطون (Clarke & Washington, 1924)، والمتمثلة فى جمع عينات لمجـــاميع صخريـــة متنوعة من عدة مناطق جغرافية فى العالم وتحليلها. فقاما بتحليل 5159 عينة، واعتبرا متوسط نتائج هذه التحاليل كمتوسط لتركيب القشرة (جدول 2-3). يتضح لنا من الطريقة التى جمعـت بها العينات أنها لم تأخذ فى الاعتبار إلا القشرة القارية ولم يدخـــلا فـــى حســـاباتهما القشـــرة المحيطية التى تتكون اساسا من صخور مافية (جابرو و بازلت)، التى تشكل حوالـــى ثلثـــى

مساحة القشرة الأرضية. لذلك، فإن نتائج كلارك وواشنطون لا تمثل إلا الجزء العلوى من القشرة (أى القشرة القارية) وليس القشرة ككل.

وفى عام 1955، اتبع بولدرفارت (Poldervaart) طريقة أمثل للوصول إلى متوسط التركيب الكيميائى للقشرة الأرضية، حيث قام بتجمع عينات من أربع مناطق جيولوجية رئيسة وهى:

1) أعماق البحار 2) الدروع القارية
3) الأحزمة المنطوية الحديثة 4) القارات المنبسطة والمنحدرات القارية

واختار من كل منطقة أنواع الصخور الرئيسة الممثلة لها وأجرى عليها التحاليل المختلفة، واقترح متوسط نتائجه كمتوسط لتركيب القشرة (جدول 2-3).

وبمقارنة نتائج الطريقتين السابقتين، نلاحظ ظهور اختلافات واضحة بينهما. وتتمثل هذه الاختلافات فى الانخفاض الواضح فى نسب كل من السليكون والصوديوم والبوتاسيوم، والارتفاع فى نسب كل من الحديد والمغنسيوم والكالسيوم فى نتائج بولدرفارت. يعتبر تحليل بولدرفارت أقرب للواقع، حيث إنه يعكس القشرة الأقرب للحقيقة، وذلك لأنه راعى جزءا مهما من القشرة المحيطية. يشمل الجدول 2-3 كذلك المحاولة التى قام بها كل من رونوف وياروشيفسكى (Ronov & Yaroshevsky, 1976) واللذين اتبعا طريقة مماثلة لطريقة بولدرفارت. فقد قاما بحساب تركيب القشرة من دراسة ثلاث مناطق بنائية هى القشرة المحيطية، القشرة تحت القارية والقشرة القارية. وأظهرت نتائج هذه الدراسة تطابقا جيدا مع نتائج بولدرفارت Poldervaart ماعدا فى تركيز التيتانيوم (Ti) بالنسبة للقشرة ككل والبوتاسيوم (K) بالنسبة للقشرة المحيطية.

وقد ظهرت فى السنوات الأخيرة أهمية العناصر الثانوية والشحيحة فى تفسير الظواهر الجيولوجية المختلفة، خاصة بعد تطور وسائل التحليل المعملية التى مكنت الباحثين من رصد نسب قد لا تتعدى جزءا من المليون. يعرض الجدول (2-4) متوسط الوجود النسبى للعناصر الثانوية والشحيحة فى نوعين من الصخور، تم اختيارهما لتمثيل القشرة بكلا قسميها السيالى

والسيمائى، هما الجرانيت ممثلا للقشرة القارية، والديابيز diabase ممثلا للقشرة المحيطيـــــة. كما يشمل الجدول تقديرا لمتوسط هذا الوجود فى القشرة ككل.

جدول 2-3 تقديرات للتركيب الكيميائى للقشرة.

	1	2			3				4	5
المكونات	كل القشرة	قشرة محيطية	قشرة قارية	كل القشرة	قشرة محيطية	قشرة قارية	قشرة تحت قارية	كل القشرة	قشرة قارية	قشرة قارية
SiO_2	59.1	46.6	59.4	55.2	49.4	59.3	58.8	57.1	59.2	60.3
TiO_2	1.0	2.9	1.2	1.6	1.4	0.7	0.8	0.9	0.8	1.0
Al_2O_3	15.2	15.0	15.6	15.3	15.4	15.0	14.9	15.0	15.8	15.6
Fe_2O_3	3.1	3.8	2.3	2.8	2.7	2.4	2.4	2.5	3.4	*
FeO*	3.7	8.0	5.0	5.8	7.6	5.6	5.8	6.0	3.6	*7.2
MnO	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
MgO	3.4	7.8	4.2	5.2	7.6	4.9	5.1	5.5	3.3	3.9
CaO	5.1	11.9	6.6	8.8	12.5	7.2	7.4	8.4	3.1	5.8
Na_2O	3.7	2.5	3.1	2.9	2.6	2.5	2.5	2.5	2.1	3.2
K_2O	3.1	1.0	2.3	1.9	0.3	2.1	2.0	1.7	3.9	2.5
H_2O	1.3	–	–	–	–	–	–	–	3.0	–
P_2O_5	0.3	0.3	0 ,2	0 ,3	0 ,2	0 ,2	0 ,2	0 ,2	0 ,2	0 ,2

* كل الحديد على هيئة FeO

1) Clarke & Washington, 1924

2) Poldervaart, 1955

3) Ronov & Yaroshevsky, 1976

4) Goldschmidt, 1954

5) Taylor, 1964

جدول 2-4 متوسط وجود العناصر فى القشرة الأرضية بالجزء من مليون (ج م م).

العدد الذرى	العناصر	متوسط القشرة	العدد الذرى	العناصر	متوسط القشرة	العدد الذرى	العناصر	متوسط القشرة
1	H	1400	30	Zn	70	59	Pr	8.2
3	Li	20	31	Ga	15	60	Nd	28
4	Be	2.8	32	Ge	1.5	62	Sm	6
5	B	10	33	As	1.8	63	Eu	1.2
6	C	200	34	Se	0.05	64	Gd	5.4
7	N	20	35	Br	2.5	65	Tb	0.9
8	O	466000	37	Rb	90	66	Dy	3
9	F	625	38	Sr	375	67	Ho	1.2
11	Na	28300	39	Y	33	68	Er	2.8
12	Mg	20900	40	Zr	165	69	Tm	0.5
13	Al	81300	41	Nb	20	70	Yb	3.4
14	Si	277200	42	Mo	1.5	71	Lu	0.5
15	P	1050	44	Ru	0.01	72	Hf	3
16	S	260	45	Rh	0.005	73	Ta	2
17	Cl	130	46	Pd	0.01	74	W	1.5
19	K	25900	47	Ag	0.07	75	Re	0.001
20	Ca	36300	48	Cd	0.02	76	Os	0.005
21	Sc	22	49	In	0.1	77	Ir	0.001
22	Ti	4400	50	Sn	2	78	Pt	0.01
23	V	135	51	Sb	0.2	79	Au	0.004
24	Cr	100	52	Te	0.01	80	Hg	0.08
25	Mn	950	53	I	0.5	81	Tl	0.05
26	Fe	50000	55	Cs	3.0	82	Pb	13
27	Co	25	56	Ba	425	83	Bi	0.2
28	Ni	75	57	La	30	90	Th	7.2
29	Cu	55	58	Ce	60	92	U	1.8

عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982).

من نظرة على الجدولين (2-3 و 2-4)، يتضح لنا أن هناك ثمانية عناصر فقط من مجموع 92 عنصرا معروفة لدينا تدخل فى تركيب القشرة بنسبة 99% وهذه العناصر هى: الأكسجين (O) ، السليكون (Si) ، الألومنيوم (Al) ، الحديد (Fe) ، الكالسيوم (Ca) ، الصوديوم (Na) ، البوتاسيوم (K) والمغنسيوم (Mg)، وهى ما تسمى بالعناصر الرئيسة، فى

حين. لا تشكل بقية العناصر الأخرى فى مجملها إلا 1%، فقط لذلك تسمى بالعناصر الثانوية أو العناصر الشحيحة. من مجموعة العناصر الثانوية نذكر المنجنيز (Mn) والفوسفور (P) ومن العناصر الشحيحة، على سبيل المثال لا الحصر، الروبيديوم (Rb) ، السيزيوم (Cs) ، الأسترونشيوم (Sr) ، الباريوم (Ba) ، الجاليوم (Ga) ، الكوبالت (Co) ، النيكل (Ni) إضافة إلى مجموعة عناصر الأرض النادرة (REE).

بمقارنة النسب الوزنية والحجمية للعناصر الرئيسة فى القشرة (جدول 2-5) يتضح لنا أن أكثر العناصر نتشارا هو الأكسجين الذى تصل نسبته الوزنية إلى أكثر من 45%. وبمراعاة عدد الذرات لكل عنصر من هذه العناصر، التى تدخل فى تكوين القشرة، نجد أن الأكسجين يشارك بنسبة تزيد عن 60% من إجمالى الذرات الكلى. وإذا مانحن أدخلنا أحجام ذرات هذه العناصر فى حساباتنا لوجدنا أن الأكسجين يشكل أكثر من 90% من حجم القشرة ككل، وبذلك يمكن القول أن القشرة ليست إلا شبكة من أنيونات الأكسجين التى تترابط بوساطة كاتيونات السليكون وأيونات الفلزات الأخرى.

جدول 2-5 العناصر الرئيسة فى القشرة الأرضية ونسبها الوزنية والحجمية.

العناصر	النسبة الوزنية	نسبة عدد الذرات	نصف القطر	النسبة الحجمية
O	46.60	62.55	1.40	91.70
Si	27.72	21.22	0.26	0.20
Al	8.13	6.47	0.53	0.5
Fe	5.00	1.92	0.77	0.5
Mg	2.09	1.84	0.72	0.40
Ca	3.63	1.94	1.12	1.50
Na	2.83	2.64	1.16	2.20
K	2.59	1.42	1.60	1.10

عن: ماسون ومور (Mason and Moore 1982).

تتشابه العناصر الثانوية والشحيحة فى نمط انتشارها إلى حد كبير مع العناصر الرئيسة، حيث يرتفع الوجود النسبى لبعض منها فى صخور القشرة السيالية وتقل فى صخور القشرة السيمائية، وينطبق عكس ذلك على عناصر أخرى، كما نجد أن هناك عناصر تتساوى نسبها فى النوعين من الصخور. من أمثلة العناصر التى ترتفع نسبها فى صخور القشرة السيالية: الباريوم (Ba)، والروبيديوم (Rb)، والبريليوم (Be)، فى حين ترتفع نسب كل من: الكوبالت (Co)، والنيكل (Ni)، والسكانديوم (Sc)، فى صخور القشرة المافية وتنخفض فى صخور القشرة السيالية، وتُظهر عناصر أخرى مثل: الجاليوم (Ga)، والقصدير (Sn)، والجرمانيوم (Ge)، والزنك (Zn) انتشارا متساويا فى نوعى القشرة.

مما تجدر الإشارة إليه هنا أن هناك بعض العناصر المعروفة منذ أزمنة قديمة جدا وقبل أن تعرف العناصر الرئيسة نفسها، وهى عناصر مهمة من الناحية الاقتصادية، لا تأتى إلا بنسب ضئيلة جدا قد تصل أحيانا إلى نسب العناصر الشحيحة ومن هذه العناصر: الذهب (Au)، اليورانيوم (U)، الرصاص (Pb) والنحاس (Cu).

بنائية الوشاح

تشير نتائج التحاليل الدقيقة للموجات الزلزالية إلى أن الوشاح يتميز بتركيب طبقى (شكل 2-9) كما يلى:

- الوشاح العلوى ويمتد من نهاية القشرة المحيطية (السيمائية) وحتى عمق 400 كم.
- نطاق انتقالى يمتد من عمق 400 كم وحتى عمق 1000 كم.
- الوشاح السفلى ويمتد من عمق 1000 كم وحتى عمق 2900 كم أى عند الحدود العلوية للب الأرض.

الوشاح العلوى

حظيت منطقة الوشاح العلوى والطبقة الانتقالية فى السنوات الأخيرة بالعديد من الدراسات المكثفة وذلك لما يتمتع به هذا الجزء من الأرض من أهمية خاصة، حيث ثبت أن

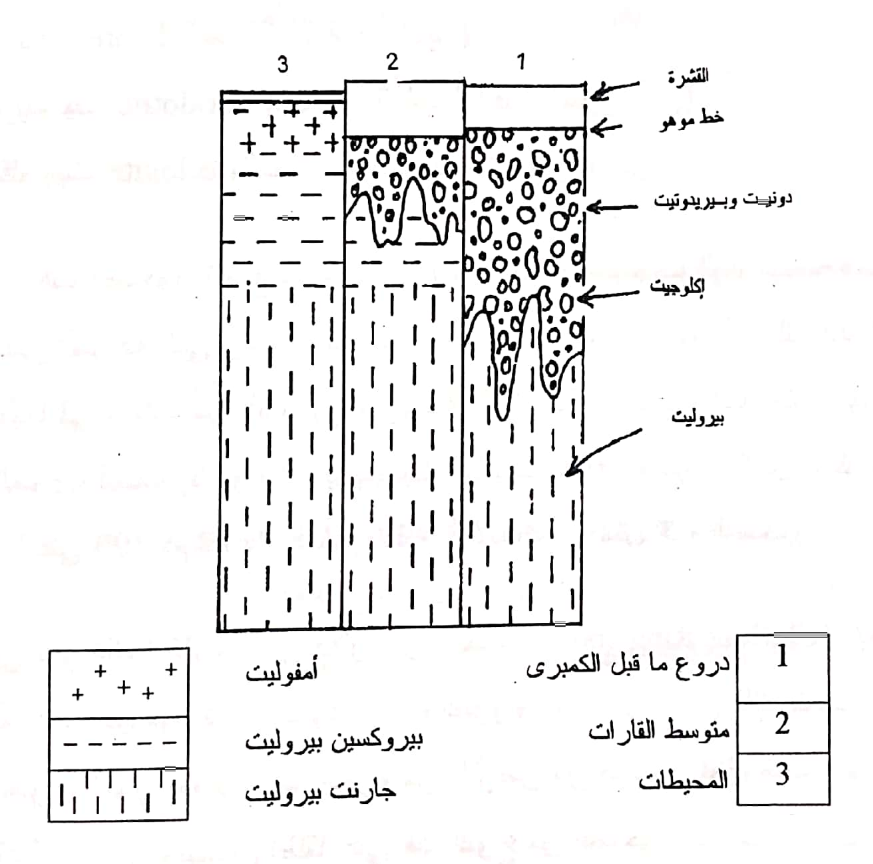
مفتاح كثير من الأحداث الجيولوجية والجيوكيميائية التى تظهر على سطح القشرة الأرضية يبدأ من الوشاح العلوى والطبقة الانتقالية. هذا ويُعتقد أن نقط انطلاق الزلازل العميقة تقع على عمق 300–600 كم وكذلك مصادر الزلازل البركانية، كالتى تحدث فى جزر هاواى، يعتقد أنها تنطلق من عمق يزيد عن 60كم، كما أن العمليات المتسببة فى زحف القارات تحدث كذلك على أعماق الوشاح العلوى والمنطقة الانتقالية. ولقد ساعدت الوسائل المعملية، فى السنوات الأخيرة، التى مكنت العلماء من دراسة طبيعة الصخور والمعادن فى ظروف من الضغط والحرارة تعادل تلك السائدة فى جوف الأرض حتى عمق 400 كم، إضافة إلى الخصائص المعروفة عن المواد البركانية الصاعدة من جوف الأرض وماتحتويه من مكتنفات، على إلقاء بعض الضوء على طبيعة تكوين الوشاح العلوى، التى أظهرت أن هناك ثلاثة أنواع من الصخور يحتمل أن تكون سائدة فى الوشاح العلوى وهذه الصخور هى :

1) دونيت dunite (المعادن أساسا أوليفين).
2) بريدوتيت peridotite (المعادن أساسا أوليفين وبيروكسين).
3) إكلوجيت eclogite (المعادن أساسا جارنت وبيروكسين).

ولوحظ أن هذه الصخور تتمتع بدرجة من اللدونة تسمح للموجات الزلزالية بالمرور من خلالها بنفس السرعة التى رصدت لها على مثل هذا العمق. إضافة إلى ذلك فالملتقفات التى تم العثور عليها فى عينات من الصخور البركانية، المتكونة من صهارات يعتقد أنها قادمة من الوشاح العلوى، ليست إلا دونيت وبريدوتيت أما بالنسبة للإكلوجيت، الذى يعتقد تكونه على عمق يزيد على 100 كم فلم يتم العثور عليه كملتقفات فى مثل هذه الصخور.

في عام 1964 قام كل من كلارك و رنجوود (Clark & Ringwood) بعمل مقارنات بين المعلومات الجيوكيميائية والجيوفيزيقية والبترولوجية وخرجا من ذلك بنموذج لتركيب الوشاح العلوى يتكون بموجبه هذا الجزء من الأرض من صخور فوق مافية تتكون من جزء بازلت وثلاثة أجزاء دونيت، وأطلقا على هذا النوع من الصخور إسم بيروليت pyrolite (أى الصخر الذى يتكون أساسا من بيروكسين Py وأوليفين Ol)، واقترحا أنه عند تعرض هذا الخليط من الصخور لانصهار تجزيئى fractional melting ينتج صهير بازلتى يصعد على

مدى الأزمنة الجيولوجية فى القشرة المحيطية أو من خلالها إلى السطح ويتبقى فى الوشاح صخور الدونيت والبريدوتيت. أشار كل من كلارك و رنجوود كذلك إلى طبيعة تغير التركيب المعدني فى الأجزاء المختلفة من الوشاح العلوى وذلك تبعا لتغير الظروف الفيزيقية المحيطة من حرارة وضغط. وتبعا لذلك، فإن تركيب الوشاح العلوى يختلف تحت القارات عنه تحت المحيطات عنه تحت سلاسل جبال الدروع القارية continental shields فأسفل الدروع القارية، حيث تسود ضغوط عالية ينجم عنها حدوث تجزؤ fractionation واسع النطاق لصخور البيروليت. يتكون الوشاح العلوى من طبقة سميكة من الدونيت والبريدوتيت إضافة إلى كميات ثانوية من الإكلوجيت، وتقل سماكة هذه الطبقة فى المتوسط تحت القارات. أما تحت المحيطات فإن طبقة الدونيت والبريدوتيت تكاد تنعدم ويظهر مكانها صخور الأمفوليت (Ampholite) (صخور تتكون أساسا من أوليفين وأمفيبول) كما فى شكل 2-10.



شكل 2-10 نموذج مقترح لبنائية الوشاح تحت الدروع القارية، متوسط القارات والمحيطات.

عن: كلارك و رنجوود (Clark & Ringwood 1964).

النطـــاق الانتقالـــــى

وجد كل من كلارك و رنجوود أن خليط البيروكسين - أوليفين هذا يبقى ثابتـا حتـى نهاية الوشاح العلوى، أى حتى عمق 400 كم. بعد هذا العمق تبدأ المكونات فـى التعـرض لسلسلة من التفاعلات والتحولات، فتتحول المعادن إلى أخرىأعلى كثافة وذلك كما يلى:

1 - $2\ MgSiO_3$ (بيروكسين) ← Mg_2SiO_4 (أوليفين) + SiO_2 (ستيشوفيت).

2 - Mg_2SiO_4 (أوليفين) ← Mg_2SiO_4 (الذى ينكبس نسيجه بسبب الضغط ويتشكل فـى نسيج الإسبنل).

3 - Mg_2SiO_4 (المتشكل فى نسيج الإسبنل) + SiO_2 (ستيشوفيت) ← $2MgSiO_3$ الـذى يتشكل فى نسيج الإلمنيت).

4 - Mg_2SiO_4 (المتشكل فى نسيج الإسبنل) ← $MgSiO_3$ (المتشكل فى نسيج الإلمنيـت) + MgO (بيريكلاز).

تكتمل هذه التحولات عند عمق 1000 كم وترتفع نتيجة لذلك كثافة الصخور مـن 3.2 فـى الوشاح العلوى إلى 3.9 عند هذا العمق.

الوشـــاح السفلـــــى

تشير معظم الدلائل إلى تكون الوشاح السفلى، الذى يمتد من أسفل النطـاق الانتقـالى وحتى منطقة اللب (أى مابين 1000 و 2900 كم)، فى جميع أجزائه من خليط متجانس مـن سليكات الحديد والمغنسيوم $(Mg,Fe)SiO_3$ وأكسيد الحديد والمغنسيوم $(Mg,Fe)O$ مع زيادة فى نسبة الحديد عن النسبة المقدرة للوشاح العلوى والنطاق الانتقالى. كمـا توقعـا حـدوث تغيرات فى أنسجة هذه المواد نتيجة للضغط الشديد السائد على مثل هذه الأعماق حيث تتحول بنية سليكات المغنسيوم الذى يتبلور فى البنية البلورية للإلمنيـت إلـى بنيـة البيروفسـكيت perovskite، وتتحول كذلك بنية البيريكلاز periclase إلى بنية كلوريد السـيزيوم. يصعـب على مثل هذه الأعماق تحليل الموجات الزلزالية ويرجع ذلك إلى تعدد معانيها بسـبب تشـابه الخواص الفيزيقية للصخور فى مثل الظروف السائدة فى أعماق الوشاح السفلى، هذا إضافـة

إلى عدم توافر الإمكانات المعملية التى من الممكن أن تساعد فى توضيح خصائص المادة فى مثل هذه الظروف.

التركيب الكيميائى للوشاح

هناك العديد من المحاولات التى أجريت بغية الوصول إلى اقتراح أقرب إلى الواقع للتركيب الكيميائى للوشاح. من هذه المحاولات تلك التى قام بها كل من ماسون (Mason 1966) و ورنجوود (Ringwood 1966a) والمستنبطة من التركيب الكيميائى للنيازك (جدول 2–6). إضافة إلى ذلك هناك محاولة أخرى لرنجوود (Ringwood 1966b) تبعا لنموذج البيروليت المقترح من قبله. ويعرض الجدول (2–6) كذلك محاولة لهتشيسون (Hutchison 1974) باقتراح تركيب للوشاح مشابه لتركيب ليرسوليت الإسبينل spinel lehrsolite الذى لوحظ وجوده كملتقفات فى صخور البازلت.

جدول 2–6 تقدير للتركيب الكيميائى للوشاح.

المكونات	من النيازك Mason 1966	من النيازك Ringwood 1966a	من البيروليت Ringwood 1966b	من الليرسوليت Hutchison 1974
SiO_2	48.10	43.20	45.20	45.00
MgO	31.10	38.10	37.50	39.00
FeO	12.70	9.20	8.00	8.00
Al_2O_3	3.10	3.90	3.50	3.50
CaO	2.30	3.70	3.10	3.25
Na_2O	1.10	1.80	0.57	0.28
Cr_2O_3	0.55	–	0.43	0.41
MnO	0.42	–	0.14	0.11
P_2O_5	0.34	–	0.06	–
K_2O	0.12	–	0.13	0.04
TiO_2	0.12	–	0.17	0.09
NiO	–	–	–	0.25

من نظرة على الجدول المذكور، نلاحظ التشابه الكبير فى نتائج هذه المحاولات التى تدل جميعها على تكون الوشاح أساسا من خمسة عناصر تشكل تقريبا 98% من المجموع الكلى للعناصر الداخلة فى تركيبه. هذه العناصر هى:

السليكون (Si)، المغنسيوم (Mg)، الحديد (Fe)، الألومنيوم (Al) والكالسيوم (Ca).

اللـــــب

كان الإعتقاد السائد تكون اللب من نفس المادة التى يتكون منها الوشاح، ولكن ذات كثافة أعلى بسبب زيادة الضغط مع زيادة العمق، غير أن الدراسات الحديثة التى قام بها فريق من العلماء أظهرت عدم إمكانية ثبات مركبات العناصر الخفيفة والأكسجين فى مثل الظروف السائدة على أعماق اللب. ولقد دعمت مثل هذه الدراسات ـ إضافة إلى احتواء النيازك على سبائك من الحديد والنيكل مع بعض من كبريتيدات الحديد ـ الرأى الذى يقول بتكون اللب أساسا من حديد ونيكل منفردين فى شكل سبيكة تحتوى إلى جانب الحديد والنيكل المنفردين على بعض العناصر الخفيفة الأخرى مثل الأكسجين أو الكبريت التى يعتقد توافرها بنسبة تساوى 10% تقريبا، التى يعتقد أن وجودها ضرورى لإكساب اللب الكثافة المتفقة مع البيانات الجيوفيزيقية المرصودة.

بالنسبة لاقتراح دخول الكبريت فى تركيب اللب، فيؤكد رنجوود (Ringwood 1966, 1975) على فقدان الجزء الأكبر من كبريت المادة الأولية سويا مع العناصر المتطايرة الأخرى أثناء عمليات التجمع المبكر للأرض، ويقترح دخول الأكسجين بدلا من الكبريت فى تركيب اللب.

تتفق البيانات الجيوفيزيقية مع كلا الرأيين، إلا أن رأى مشاركة الكبريت فى تركيب اللب يلقى فى الوقت الحاضر تأييدا أكبر وذلك بسبب عدم توافر بيانات عن الخواص الفيزيقية لسبيكة من الحديد والنيكل تحتوى على أكسيد حديد ذائب بها فى درجات حرارة 300–600 °م أو أعلى، وضغوط عالية جدا تشبه تلك السائدة فى منطقة اللب.

التركيب الكلى للأرض

من دراستنا لبنائية الأرض، توصلنا إلى الافتراض السائد أن الأرض تتكون من ثلاثة نطق صلبة هى من أعلى إلى أسفل: القشرة، الوشاح واللب. ومن الطبيعى أن يساوى التركيب الكلى للأرض متوسط مجموع تركيب هذه النطق الثلاثة مع مراعاة النسب الوزنية لكل منها المشاركة فى بنائيتها. ولغرض حساب التركيب الكيميائى الكلى للأرض وضعت الافتراضات التالية فى الإعتبار:

1 - وزن اللب يساوى 32.4 % من الوزن الكلى للأرض.

2 - وزن الوشاح يساوى 66.6 % من الوزن الكلى للأرض.

3 - وزن القشرة يساوى 1 % من الوزن الكلى للأرض.

4 - تسهم نسبة من كبريتيد الحديد الترويليت troilit تقدر بحوالى 5.3 % إلى جانب سبيكة الحديد والنيكل فى تكوين اللب.

5 - يتكون الوشاح والقشرة من مواد سليكاتية تشبه فى تركيبها متوسط تركيب الجزء السليكاتى من النيازك الكوندريتية (راجع ماسون ومور Mason & Moore 1982).

على أساس هذه الافتراضات المفندة أعلاه، وضع تقدير لتركيب الأرض مبين بالجدول 2-7. وكما يتضح لنا من الجدول المشار إليه فقد لجأ كل من ماسون ومور إلى التبسيط الموجز فى تقديرهما لتركيب الأرض، حيث نسبا كل النيكل الموجود فى الأرض إلى اللب فى حين نعرف أن الصخور المافية الموجودة فى القشرة الأرضية وفوق المافية المكونة للجزء الأكبر من الأرض وهو الوشاح، تحتوى على نسب قياسية من النيكل. وتنطبق هذه الملاحظة كذلك على الكبريت الذى يدخل فى تركيب الترويليت troilite والذى نسب فقط إلى منطقة اللب. ولكن رغما عن كل الآراء المتباينة حول التركيب الدقيق للأرض، فإنه يكفينا أن نستخلص هنا أن الأرض تتكون أساسا من أربعة عناصر رئيسية تشكل حوالى 90% من مجموع العناصر الكلية الداخلة فى تركيبها، وهذه العناصر حسب ترتيب نسب وجودها هى:

الحديد (Fe) ، الأكسجين (O) ، السليكون (Si) والمغنسيوم (Mg).

جدول 2-7 التركيب الكيميائى الكلى للأرض.

المكونات	الجزء الفلزى	الترويليت	الجزء السليكاتى	المجموع
Fe	24.58	3.37	6.68	34.63
Ni	2.39	–	–	2.39
Co	0.13	–	–	0.13
S	–	1.93	–	1.93
O	–	–	29.53	29.53
Si	–	–	15.20	15.20
Mg	–	–	12.70	12.70
Ca	–	–	1.13	1.13
Al	–	–	1.09	1.09
Na	–	–	0.57	0.57
Cr	–	–	0.26	0.26
Mn	–	–	0.22	0.22
P	–	–	0.10	0.10
K	–	–	0.07	0.07
Ti	–	–	0.05	0.05
المجموع	27.10	5.30	67.73	100.00

عن: ماسون (Mason 1966).

أما العناصر الرئيسة الأخرى التى تتوفر بنسب أعلى قليلا من 1 % فهى:

النيكل (Ni) ، الكالسيوم (Ca) ، الألومنيوم (Al)، والكبريت (S).

وهناك سبعة عناصر أخرى توجد بنسب أقل، تتراوح نسبهم بين 0.01 ــ 1 % وهى: الصوديوم (Na) ، البوتاسيوم (K) ، الكروميوم (Cr) ، الكوبالت (Co) ، الفسفور (P) ، المنجنيز (Mn) ، والتيتانيوم (Ti). أما بقية العناصر الأخرى فإنها لا تشكل فى مجموعها نسبا تذكر (أقل من 1 %) لذا لم يراع تضمينها فى الجدول 2-7.

بمقارنة ترتيب العناصر حسب وفرتها فى كل من القشرة والأرض ككل والنيازك والشمس والقمر (جدول 2-8) نلاحظ التطابق النسبى فى وجودها، حيث تظهر نفس العناصر فى جميع الوحدات مع تغير بسيط فى ترتيب نسب وجودها. كما أنه من الواضح أن الحديد، السليكون والمغنسيوم يأتون فى مقدمة العناصر، إذا ما نحن إستثنينا العناصر المتطايرة السائدة فى الشمس، يليها فى الترتيب النيكل والكالسيوم والألومنيوم والصوديوم. ومن السهل استنتاج

انعدام العناصر المتطايرة، وخاصة الهيليوم والهيدروجين فى الأرض والنيازك من المناقشة السابقة.

جدول 2-8 مقارنة للوجود النسبى للعناصر فى المواد الكونية.

القشرة	الأرض ككل	النيازك	الشمس	القمر
O	Fe	O	H	O
Si	O	Fe	He	Si
Al	Si	Si	O	Mg
Fe	Mg	Mg	C	Fe
Ca	Ni	S	N	Ca
Na	S	Ni	Si	Al
K	Ca	Ca	Mg	Ni
Mg	Al	Al	Fe	S
Ti	Na	Na	S	Ti
H	Cr	Cr	Al	Cr
P	Mn	Mn	Ca	Na
Mn	Co	P	Ni	P
F	P	Co	Na	Mn
Ba	K	K	Cr	V

عن: ماسون ومور (Mason & Moore, 1982).

ومما تجدر الإشارة إليه أن العناصر الأكثر انتشارا فى جميع الوحدات هى العناصر ذات الأعداد الذرية الأقل من 30 ماعدا الباريوم (عدده الذرى 56) الذى يوجد فى القشرة الأرضية.

بالنسبة للاختلافات فى الوجود النسبى للعناصر بين القشرة و الوشاح، فإنه يمكن تلخيصها فى الظواهر الثلاث التالية:

1- لاتظهر بعض العناصر، مثل: الأكسجين، السليكون، الحديد، المنجنيز والفسفور، تمايزا ملحوظا بين القشرة والوشاح.

2- ترتفع نسب كل من الألومنيوم والصوديوم وخاصة البوتاسيوم بشكل ملحوظ فى القشرة.

3- ظهور أهمية بعض العناصر مثل الكروميوم (Cr)، والمغنسيوم (Mg)، فى الوشاح.

من ذلك يمكن أن نستنتج أن تمايز الأرض يقود إلى تركيز لمركبات سليكات الألومنيوم القلوية فى السطح وسليكات المغنسيوم فى العمق.

التصنيف الجيوكيميائى للعناصر

خلصنا فى مناقشتنا السابقة إلى الافتراض السائد أن الأرض تكونت من تجمع مرحلى لمواد نجمية صلبة تعرضت فيما بعد بالتبريد البطئ إلى تمايز لمكوناتها. قاد هذا التمايز إلى تجمع لصنف معدنى (سبيكة الحديد والنيكل) مع بعض من الكبريت (و / أو الأكسجين المختلف عليه) فى اللب المركزى الحالى ومواد سليكاتية، تحيط باللب، يشكل مجموعها حوالى 70% من كتلة الأرض. ولقد جرى تدعيم هذه الافتراضات من نتائج مراقبة وتحليل الموجات الزلزالية إضافة إلى المعلومات المستقاة من النيازك، التى فسر انتماؤها إلى أحد الكواكب المتفجرة، المتكونة من نفس المادة التى تتكون منها المجموعة الشمسية. وقد وجد أن النيازك الكوندريتية، أكثر أنواع النيازك شبها بالأرض، تتكون أساسا من ثلاثة أنواع من المادة هى:

النوع الفلزى (سبيكة الحديد والنيكل) و

النوع الكبريتيدى (كبريتيد الحديد) و

النوع السليكاتى (أساسا أوليفين وبيروكسين).

وتتوزع جميع العناصر المعروفة لدينا على هذه الأنواع الثلاثة من المادة.

مما تجدر الإشارة إليه هنا والغريب فعلا أن انتشار العناصر، فى بيئة تحكمها الجاذبية مثل الأرض، لايحكمه الكثافة أو الوزن الذرى كما كان يعتقد سابقا، وإنما يحكم هذا الانتشار ميل العنصر للدخول فى أحد أصناف المادة المذكورة أعلاه. ويعتمد ميل العنصر هذا على بنيته الإلكترونية ومن ثم على الروابط الكيميائية التى يميل إلى الارتباط بها مع العناصر الأخرى، فنجد أن اليورانيوم (U) والثوريوم (Th) مثلا بالرغم من عددهما الذرى وكثافتهما العاليتين أكثر انتشارا فى الصخور الفلسية للقشرة القارية عنه فى الصخور المافية للقشرة المحيطية، وينعدم أو يكاد ينعدم وجودهما فى مواد الوشاح واللب فى حين نجد الذهب (Au) والبلاتين (Pt) الأقل كثافة من اليورانيوم والثوريوم، واللذين لا يميلان إلى تكوين أكاسيد أو

معادن سليكاتية يغلب وجودهما فى صخور الوشاح وفى سبيكة الحديد والنيكل لمنطقة اللـب. من ذلك يتضح لنا أن انتشار العناصر لاتحكمه الجاذبية بقدر ما تتحكم هذه فى توزيع تجمعات الخامات.

وتبعا لميول العناصر العام للوجود فى أحد أنواع المواد السالفة الذكر قام جولدشـميت (Goldschmidt 1954) بوضع تصنيف للعناصر فى أربعة مجموعات (جدول 2–9) كما يلى:

جدول 2–9 التصنيف الجيوكيميائى للعناصر.

الجوية		السيدروفيلية			الكالكوفيلية					الليثوفيلية				
					النيازك		القشرة							
H	O	Co	Ni	Fe	As	V	S	Fe	Co	Li	Be	B	O	F
C	N	Mo	Ru	Ge	Cd	Cu	Ni	Cu	Zn	Na	Mg	Al	Si	Cl
Br	Cl	Pd	Sn	Rh	P	Se	Ga	As	Se	K	Ca	Sc	Ti	V
He	I	Pt	Os	Ta	Cr	Te	Mo	Rh	Pd	Cr	Mn	Br	Rb	Sr
Ar	Ne	C	Au	Ir	Zn	S	Ag	Cd	In	Y	Zr	Nb	I	Cs
Xe	Kr	W	Re	P	Ag	Mn	Sb	Te	Hg	Ba	La	Hf	Ta	W
		Sn	Cu				Tl	Pb	Bi	Th	U	REE	C	Zn

لاحـظ انتمـاء بعـض العنـاصر إلـى أكـثر مـن مجموعـة. عـن: براونلـو (Brownlow 1979).

المجموعة الأولـــــــــى

تشمل هذه المجموعة العناصر التى تميل إلى تكوين مركبات مع السليكون والأكسجين وتنتشر فى شكل معادن سليكاتية وسميت بالعناصر الليثوفيليـة lithophile elements ومـن أهمها تلك التى تدخل فى تركيب معـادن الفلسـبارات المتنوعـة مثـل الألومنيـوم (Al) – الصوديوم (Na) ، البوتاسيوم (K) ، الكالسيوم (Ca) ، الليثيوم (Li) الواسعة الانتشـار فـى الصخور الفلسية مثل الجرانيت والجرانوديوريت. وكذلك الحديـد (Fe)، والمغنسـيوم (Mg)

وهى من العناصر الرئيسة المكونة لمعادن الأوليفين والبيروكسين، وهى المعادن الأساسية للصخور المافية وفوق المافية مثل البازلت والدونيت والبريدوتيت. إضافة إلى ذلك، تشمل هذه المجموعة العناصر الأخرى التى تدخل فى تكوين بعض المعادن الأقل انتشارا مثل الزركونيوم (Zr) فى معدن الزركون zircon والتيتانيوم (Ti) فى معدن التيتانيت titanite واليورانيوم (U) فى معادن البتشبلند pitchblende أو اليورانينيت uraninite.

المجموعة الثانية

تضم المجموعة الثانية عناصر تفضل الارتباط بالحديد فى انتشارها، وسميت بالعناصر السيدروفيلية sidrophile elements وتشمل مجموعة العناصر التى ترتفع نسبها فى لب الأرض، ومن أهمها الحديد (Fe) ، النيكل (Ni) ، والكوبالت (Co) بالإضافة إلى بعض العناصر الأخرى، مثل الكربون (ليثوفيلى فى القشرة الأرضية) وبعض العناصر النادرة.

المجموعة الثالثة

وتسمى بمجموعة العناصر الكالكوفيلية chalcophile elements وتضم جميع العناصر التى تميل فى انتشارها إلى الارتباط بالكبريت وتكوين معادن كبريتيدية ومن أمثلتها النحاس (Cu) الذى ينتشر فى شكل معادن كبريتيدية مختلفة منها الكالكوسيت Cu_2S chalcocite والبورنيت Cu_5FeS_4 bornite، وكذلك الزنك (Zn) فى معدن الإسفاليريت sphalerite (ZnS)، والرصاص (Pb) فى معدن الجالينا galena (PbS)، والزرنيخ (As) الذى يدخل تركيب معدن الريالجار realgar:AsS والأوربيمنت orpiment As_2S_3 وغير ذلك من العناصر الأخرى المبينة بالجدول المشار إليه أعلاه.

المجموعة الرابعة

تضم هذه المجموعة العناصر الغازية التى تميل للانتشار فى الغلاف الجوى المحيط بالأرض، وتسمى بمجموعة العناصر الأتموفيلية atmophile elements، ومن أمثلتها النيتروجين (N) ، الهيليوم (He) ، النيون (Ne) ، الأرجون (Ar) ، الكريبتون (Kr)، والزينون (Xe)، ويضاف إليها كذلك الأكسجين والهيدروجين.

وحيث إن البنية الإلكترونية للذرات هى التى تتحكم، كما سبق أن أشرنا، فى خـــواص العناصر الجيوكيميائية وبالتالى هى التى تحدد موقعها فى أى مـــن المجـــاميع الجيوكيميائيـــة السالفة الذكر، لذا نجد أن العناصر الليثوفيلية هى تلك العناصر التى لديها الاســـتعداد لتكويـــن أيونات ذات غلاف خارجى به ثمانية إلكترونات، ويشغل معظمها الجزء الأيسر من الجـــدول الدورى، أما العناصر الكالكوفيلية فهى تلك العناصر التى يحتوى غلاف أيوناتـــها الخـــارجى على ثمانية عشر إلكترونا، وتشغل معظم الجزء الأيمن من الجدول، فى حين تشـــغل معظـــم العناصر السيدروفيلية وسط الجدول الدورى.

فى عام 1982 اقترح ميزون (Mason) استعمال حـــرارة التكويـــن لتحديـــد ميـــول العناصر للانتماء لأحد المجاميع الجيوكيميائية، حيث وجد أنه عندما تكون حـــرارة التكويـــن لأكسيد عنصر ما أعلى من حرارة التكوين لأكسيد الحديد فإن العنصر يتبع مجموعة العناصر الليثوفيلية، ويمكن أن يشير الفرق إلى مدى عمق الخاصية الليثوفيلية المتأصلة فى العنصـــر. أما العناصر التى تكون حرارة تكوين أكاسيدها أقل من حرارة تكوين أكسيد الحديد فهى إمـــا كالكوفيلية أو سيدروفيلية.

من نظرة على جدول التقسيم الجيوكيميائى للعناصر، نلاحظ أن هناك تكرارا لبعـــض العناصر فى أكثر من مجموعة، ويرجع سبب ذلك إلى الحالة الفيزيقية التى يتم فى ظروفـــها توزيع العنصر أى دخوله فى تكوين مركبات. وأحسن مثال لذلك الحديد، الذى يتكرر ذكـــره فى مجاميع العناصر الليثوفيلية والكالكوفيلية والسيدروفيلية. ففى البيئات المؤكســـدة أى التـــى ترتفع فيها نسبة الأكسجين يكون الحديد مركبات مع الأكسجين، فى حين يكون فـــى البيئـــات المختزلة وفى وجود الكبريت معادن كبريتيدية، أما فى البيئات المختزلة، التى لا يتوافر فيـــها الكبريت فإنه يتبع المجموعة السيدروفيلية كما فى لب الأرض. مثال آخر هو الكروميوم (Cr) الذى يتبع كما يتضح لنا من جدول التقسيم مجموعة العناصر الليثوفيلية ولكن فى البيئات التـــى تنخفض فيها نسبة الأكسجين كما هو الحال فى البيئات التى تكونت بها النيازك نجـــده يكـــون مركبات كبريتيدية مثل الإسبينل الكبريتيدى "الداوبريليت" daubrelite (انظر النيازك) ويتبـــع بذلك مجموعة العناصر الكالكوفيلية. من ذلك يتضح لنا أن وجود أى عنصر فى معـــدن مـــا ربما لايكون مميزا لخاصية جيوكيميائية فريدة وإنما قد يعود إلى الحالة الكيميائية أو الفيزيقيـــة

التى كانت سائدة فى البيئة التى تم فيها هذا الارتباط. هناك تصنيفات أخرى تم اقتراحها وأبسطها ذلك التصنيف الذى قام بوضعه واشنطون (Washington) عام 1925 والذى فرق بين:

1 – عناصر أكسيدية (Oxiphile elements) وهى العناصر التى تميل للانتشار فى شكل أكاسيد.

2 – عناصر كبريتيدية (Sulfophile elements) وتشمل مجموعة العناصر التى تميل للانتشار على هيئة كبريتيدات.

فى عام 1933 اقترح فيرسمان (Fersman) طريقة أخرى، حيث قام بتصنيف العناصر تبعا لوجودها فى أنواع الصخور النارية والخامات الكبريتيدية وذلك كما يلى:

1 – عناصر الصهارة الحمضية
2 – عناصر الصهارة المتوسطة
3 – عناصر الصهارة فوق القاعدية
4 – عناصر الخامات الكبريتدية.

لكن أكثر التصنيفات استعمالا هو ذلك التصنيف الذى قام بوضعه جولدشميت (Goldschmidt)، الذى يعكس الأصناف المعدنية التى يمكن أن تكون سائدة فى مجموعتنا الشمسية وربما بعض الأجرام السماوية الأخرى (جدول 2-9).

مراجع الباب الثانى

Anderson, D. L. and Hanks, T. C. (1972) Formation of the Earth's Core, *Nature* **237**: 387-388.

Brownlow, A. (1979) *Geochemistry,* Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc.

Bullen, K. E. (1963) *An Introduction to the Theory of Seismology*. 4th edn. Cambridge University Press, Cambridge, England.

Clark, S. P. and Ringwood, A. E. (1964) Density distribution and constitution of the mantle. *Rev. Geophys.* **2**: 35-88.

Clarke, F. W. and Washington, H. S. (1924) The composition of the Earth's crust. *U.S. Geol. Survey Profess. Paper* 127.

Gill, R. (1989) *Chemical Fundamentals of Geology*, Academic Div., Unwin Hyman ltd.

Goldschmidt, V. M. (1954) *Geochemistry*. Oxford University Press. Fair Lawn, N. J.

Henderson, P. (1982) *Inorganic geochemistry*. Pergamon Press.

Hutchison, R. (1974) The Formation of the Earth. *Nature*, **250**: 556-568.

Keil, K., (1969) Meteorite Composition, in *Handbook of Geochemistry*, v. 1 chap. 4 **(Wedepohl, K. H. editor)** Berlin: Springer-Verlag, 78-115.

Mason B. (1966) *Principles of geochemistry*. 3d ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Mason B. and Moore, C. B. (1982) *Principles of geochemistry*. 4th ed. New York, John Wiley & Sons.

Mueller, R. F. and Saxena, S. K. (1977) *Chemical Petrology*. New York, Springer-Verlag.

Poldervaart A. (1955) Chemistry of the Earth's Crust. In: *Crust of the Earth – A Symposium* **(ed. A. Poldervaart)**, pp. 119-144. Geol. Soc. Am., Spec. Paper. 62.

Ringwood, A. E. (1966a) The chemical composition and origin of the Earth. In: *Advances in Earth Sciences* (ed. P. M. Hurley) pp, 287-356. Mit. Press.

Ringwood, A. E. (1966b) Chemical evolution of terresterial planets. *Geochem. Cosmochem. Acta* **30**: 41-104

Ringwood, A. E. (1975) Composition and petrology of the Earth's mantle. New York, McGraw-Hill Book Co.

Ronov, A. B. and Yaroshevsky, A. A. (1976) A new model for the chemical structures of the Earth's crust. *Geochemistry International*, **13**, (6): 89-121.

Suess H. E. and Urey, H. C. (1956) Abundance of the elements. *Review of Modern Physics*, **28**, 53-70.

Taylor, S. R. (1964) Abundance of the chemical elements in the Earth's crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1280-1281.

Wasson, J. T. (1974) *Meteorites, Classification and Properties*. Berlin: Springer-Verlag.

Wedepohl K. H. (ed.) (1969-1974) *Handbook of Geochemistry*. Berlin: Springer-Verlang.

الباب الثالث

الديناميكا الحرارية

- مفاهيم أساسية فى الديناميكا الحرارية
- الاتزان فى الكيانات الجيولوجية
- قـــــــاعدة الصنف

استعرضنا فى الباب الأول طبيعة العناصر الكيميائية سواء كذرات أو أيونات وخلصنا إلى أنه فى داخل كل عنصر تكمن مستويات من الطاقة تختلف فى كميتها تبعا للحالة التى يوجد عليها هذا العنصر؛ سواء ذرية أو أيونية. ويتغير الكم الأصلى للطاقة كلما تعرضت الذرة أو الأيون لتغير كيميائى أو فيزيقى. ففى كل مرة يعاد فيها انتشار العنصر أو تعاد فيها ترابطاته الكيميائية فى المعادن والصخور، فإنه يفقد جزءا من طاقته ليصل بذلك إلى كيان أكثر استقرارا، ذلك أن كل معدن وكل صخر يمثل حالة من حالات الاستقرار المؤقتة للبنيات البلورية المختلفة. من ذلك يتضح لنا أن وراء كل عملية جيولوجية يكمن تغير فى الطاقة. ولا تعتبر كيمياء المعادن متكاملة المفاهيم مالم تراعى علاقة الطاقة بين الذرات والأيونات فى البنيات البلورية والعوامل التى تحدد حالات الاتزان.

مفاهيم أساسية فى الديناميكا الحرارية

الطاقة

يفهم من مصطلح طاقة جسم ما قدرته على أداء عمل، كتحريك كتلة من مكان إلى آخر. تستمد الطاقة اللازمة لحدوث مثل هذا العمل من الوقود المستهلك بوساطة محرك وسيلة النقل التى قامت بمثل هذا العمل. ويمكن التفريق بين نوعين من الطاقة:

1- الطاقة الحركية kinetic energy

وهى الطاقة المبذولة لتحريك جسم ضد مقاومة مقابلة، كالطاقة المبذولة أثناء إقلاع الطائرة ضد الجاذبية الأرضية. ويعبر عن الطاقة الحركية لجسمٍ كتلته m ويتحرك بسرعة v كميا كما يلى:

$$E_k = 1/2\ m\ v^2$$

(J) (kg) $(m\ s^{-1})^2$

وكمثال فإن الجيولوجى عندما يمسك بمطرقة وزنها *(m)* ويهوى بها بسرعة *(v)* فإن طاقتها الحركية تتزايد بزيادة وزن المطرقة والسرعة التى تتحرك بها عندما تهوى على الصخر، وبالتالى تتزايد قدرتها على تحطيم الصخر.

2- الطاقة الكامنة potential energy

وهى الطاقة التى تكمن فى جسم ما بسبب احتجازه خلف حقل جاذبية، فالماء المحتجز مثلا خلف أحد السدود تكمن فيه طاقة كبيرة، وبزوال حاجز السد أو جزء منه يتدفق هذا الماء فى اتجاه أسفل المنحدر حتى يصل إلى حوض البحر. فإذا أمكن تقدير كتلة الماء المحتجزة *(m)* خلف أحد السدود وارتفاع هذا السد *(h)* عن حوض البحر، فإنه يمكن هنا أيضا التعبير عن الطاقة الكامنة كميا باستخدام المعادلة:

$$\underset{(J)}{E_p} = \underset{(kg)}{m}\ \underset{(ms^{-2})}{g}\ \underset{(m)}{h}$$

حيث *(g)* هى عجلة الجاذبية الأرضية وتساوى 9.81 متر فى الثانية، ومنها يظهر أنه كلما زادت كمية الماء المحتجز، أى زادت كتلته، وكلما كان فرق الارتفاع بين موقع الخزان وحوض التصريف النهائى كبيرا، كلما زادت الطاقة الكامنة للماء خلف الخزان، وبالتالى زادت خطورته التدميرية إذا حدث انهيار له. والحقيقة أن التدفق المنتظم لهذا الماء يمكن أن يقود إلى تحريك مولدات تنتج طاقة كهربية، مما يعد دليلا على احتواء الماء خلف السد على طاقة كامنة يمكن أن تتحول إلى شكل من أشكال الطاقات الأخرى.

القانون الأول فى الديناميكا الحرارية

ترتبط العمليات الطبيعية بتحول للطاقة من شكل إلى آخر، وهذا هو مفهوم القانون الأول للديناميكا الحرارية الذى ينص على أن:

"الطاقة لا تفنى ولا تستحدث وإنما تُغير من أشكالها"

(كتحول الطاقة الكامنة أو الوضعية potential energy لجسم ساقط مثلا إلى طاقة ميكانيكية، مثال ذلك تحريك المياه الساقطة، من مصبات عالية، لمولدات الطاقة الكهربية و تحول الطاقة الميكانيكية للمولدات إلى طاقة كهربية وحرارية ... إلخ)، فلم يسبق مطلقا نشوء طاقة من فراغ أو اختفائها فى مجهول. فالطاقة المنطلقة من تفاعل مادة ما تساوى تماما كمية الطاقة المنتقلة إلى البيئة المحيطة بهذا التفاعل. فلو تعرض كيان لتغير فى حالته نتيجة لتأثير خارجى وكانت طاقته الداخلية Internal energy فى الحالة الأولى E_1 وأصبحت طاقته الداخلية فى الحالة الثانية E_2 فإن مقدار التغير فى الطاقة ΔE يساوى :

$$\Delta E = E_2 - E_1 \qquad (1-3)$$

وهو يمثل معدل التغير فى الطاقة الداخلية الحاصل نتيجة لانتقال الكيان من الحالة الأولى إلى الحالة الثانية. فإذا كانت الطاقة المضافة إلى الكيان والمتسببة فى حدوث هذا التغير فى شكل حرارة قيمتها q وانطلقت كمية من الطاقة فى شكل عمل ميكانيكى W أثناء تحول الكيان فإن:

للتغيرات المكتملة finite change

$$E = q - \Delta W$$

(2-3) للتغيرات غير المكتملة infinite change

$$dE = dq - dW$$

يعبر عن الطاقة الداخلية لكيانٍ ما بوحدات عمل أو حرارة. وحدة قياس الطاقة الحرارية هى الكالورى calorie، أما وحدة العمل فهى الجول joule، والكالورى هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة واحدة مئوية، ويساوى الكالورى الواحد 4184 جول. تمثل المعادلة (3-2) القانون الأول فى الديناميكاالحراية والذى يمكن تلخيصه فى النقاط التالية:

1) يفترض هذا القانون وجود قيمة تسمى الطاقة الداخلية وترتبط قيمة هذه الطاقة بحالة الكيان ولكنها لا تدل على الكيفية التى وصل بها الكيان إلى هذه الحالة.

2) تتصف كل حالة للكيان بطاقة داخلية مميزة ويبين القانون الأول فى الديناميكاالحرارية أسس المحافظة عليها وكيفية تطبيق هذه الأسس على الأنظمة التى تشمل عملاً وحرارةً.

3) يشمل القانون فى تفسيره مفهوم الحرارة كشكل من أشكال انتقال الطاقة. من أجل ذلك، فإنه يمكن فى العمليات التى تتعرض لعمليات لاأديباتية nonadiabatic processes تفسير الحرارة بأنها الفرق بين العمل المبذول والتغير الحاصل فى الطاقة الداخلية.

يتمثل العمل الميكانيكى (dW) فى التغير الحاصل فى حجم المادة (dV) الذى يحدث ضد الضغط الهيدروستاتى (P) السائد أى إن:

$$dW = P\,dV \tag{3-3}$$

وتصبح المعادلة (3–2) بالتالى:

$$\Delta E = q - P\ \Delta V \tag{4-3}$$

وكمثال لتطبيق القانون الأول على بعض الأمثلة الجيولوجية، نستعرض هنا تحول الأراجونيت إلى كالسيت عند درجة حرارة 25 °م وواحد ضغط جوى. فنجد مثلا أن الحرارة الممتصة (المستهلكة) بوساطة الكيان تساوى 59 كالورى لكل جزئ جرامى من $CaCO_3$. يساوى حجم الكالسيت 94, 36 سم^3/جزئ جرامى ($36.94 cm^3/mol$) وللأراجونيت 16, 34 سم^3/جزئ جرامى. باستعمال هذه المعطيات نستطيع باستخدام المعادلة 3–4 حساب التغير الحاصل فى الطاقة الداخلية نتيجة لتغير الأراجونيت إلى كالسيت كما يلى:

التغير فى الطاقة ΔE = 59كالورى/مول (جزىء جرامى) – 1 جوى × (36.94 – 34.16) سم3 /مول
= 59 كالورى/مول – 1.013 × 10^6 داين/سم2 × 2.78 سم3/مول
= 59 كالورى/مول – 2.82 × 10^6 داين – سم3/مول
= 59 كالورى/مول – 2.82 × 10^6 × 2.39 × 10^{-8} كالورى/مول
= 59 كالورى/مول – 0.067 كالورى/مول
= 58.933 كالورى/مول

يدل هذا الرقم على حدوث زيادة فى الطاقة الداخلية عند تحول الأراجونيت إلى كالسيت، والناتجة عن امتصاص الكيان لحرارة أثناء عملية التحول. وتجدر الإشارة هنا إلى أن التحول تم فى درجة حرارة ثابتة، أى إن حرارة الكيان لم تتغير، كما حدث عمل بسيط متمثل فى الزيادة البسيطة الحاصلة فى حجم الأراجونيت المتحول إلى كالسيت.

أوضحت دراسة مشابهة على تحول الجرافيت إلى شكله الآخر الماس فى ظروف معيارية (25 ^{o}م وواحد ضغط جوى)، أن مثل هذا التحول يصاحبه امتصاص لحرارة تقدر بحوالى 453 كالورى ونقصان فى الحجم يساوى 1 ,882 سم^{3} لكل جزئ جرامى، الأمر الذى يقود إلى حدوث زيادة كبيرة فى الطاقة الداخلية للكيان. تظهر هذه المعطيات أن تحول كل جزئ جرامى من الجرافيت إلى ماس يحتاج تقريبا إلى 400 كالورى زيادة عن ما يحتاجه نفس الحجم عند تحول الأراجونيت إلى كالسيت. وهذا يفسر إمكانية حدوث تحول الأراجونيت إلى كالسيت فى الظروف الفيزيقية السائدة على سطح القشرة الأرضية (25 ^{o}م وواحد ضغط جوى) وصعوبة تحول الجرافيت إلى ماس فى مثل هذه الظروف. فكثيرا ما لوحظ وجود الكالسيت فى شكل أراجونيت (تشكل كاذب pseudomorph) فى حين لم تلاحظ هذه الظاهرة فى الجرافيت والماس.

الإنثالبية Enthalpy

توجد المادة الطبيعية على حالات ثلاث هى:

الحالة الجامدة *الحالة السائلة* *الحالة الغازية*

ولكل جسم فى أى حالة من هذه الحالات طاقة حركية وطاقة كامنة وذلك تبعا لحركته ووضعه العام، كما تسهم حركات ذراته وجزيئاته الدائمة الاهتزاز والدوران حول مواقعها أو المنتقلة من مكان إلى آخر (كما فى السوائل والغازات) بجزء يضاف إلى طاقته الكلية. يطلق على هذا التجمع من الطاقات المختزنة فى وحدة الكتلة إنثالبية ويرمز لها بالرمز H. ترتبط الإنثالبية لأى جسم ارتباطا وثيقا بحركة مكوناته من ذرات أو جزيئات. وحيث إن جزيئات المادة فى الحالة السائلة أكثر حركة منها وهى فى الحالة الجامدة، وفى الحالة الغازية أعلى منها وهى فى الحالتين الأخريين فإن:

$$H_{\text{غازية}} > H_{\text{سائلة}} > H_{\text{جامدة}}$$

ويمثل الفرق

$$\Delta H = H_{\text{سائلة}} - H_{\text{جامدة}}$$

كمية الحرارة (كالورى لكل جزئ جرامى cal/mol) الواجب انتقالها إلى الكيان عبر المادة المحيطة لتتحول من الحالة الجامدة إلى الحالة السائلة. فيحتاج صهر الجليد مثلا إلى طاقة تنقل إليه فى شكل حرارة عبر المادة المحيطة (ماء أو هواء) للرفع من طاقته الداخلية وتحوله إلى ماء. تسمى هذه الحرارة، حرارة الانصهار heat of fusion ، أو إنثالبية الانصهار enthalpy of fusion، ويمكن قياسها معمليا أو الحصول عليها من الجداول المعدة لذلك. يطلق على الرمز Δ دلتا delta، وتعنى الفرق بين مقدارين. يبين هذا المثال البسيط التغير فى الطاقة الذى يصاحب التفاعلات فى العمليات الجيولوجية، والذى يحدد مسار مثل هذه التفاعلات، وهذا هو الهدف الأساسى للدراسات التى تناقش الديناميكا الحرارية التى تشمل فى مضمونها تفسير التغيرات التى تطرأ على الطاقة المصاحبة للعمليات الطبيعية. وكما يتضح لنا فهناك علاقة خاصة بين الإنثالبية ومفهوم الحرارة، التى تشكل إحدى الآليات التى يمكن أن تنتقل بوساطتها الإنثالبية من جسم إلى آخر، حيث يقود تسخين جسم ما (أو كيان ما) إلى زيادة فى الطاقة الحركية لمكوناته من ذرات وجزيئات، وبالتالى زيادة إنثالبيته. ويساوى الفرق فى الإنثالبية بين الحالتين مقدار الزيادة الحاصل فى الطاقة والذى ينطلق فى شكل حرارة.

تأخذ ΔH أسماء مختلفة تبعا لنوعية التحول الذى يتعرض له الكيان كما يلى:

1- حرارة أو إنثالبية الانصهار heat or enthalpy of fusion،

وهى الحرارة المستهلكة لتحويل المادة الجامدة إلى الحالة السائلة.

2- حرارة أو إنثالبية التبخير heat or enthalpy of evaporization

وتعنى الحرارة المستهلكة لتحويل السائل إلى غاز.

3- **حرارة أو إنثالبية التفاعل heat or enthalpy of reaction**

ويقصد بها الحرارة المستهلكة أو المنطلقة أثناء أى تفاعل كيميائى.

4- **حرارة أو إنثالبية التكون heat or enthalpy of formation**

وهذا نوع مميز من أنواع التغير الإنثالبى، وتعنى الحرارة المعيارية لتكـون مركـب مـا، ويرمز لها ΔH_f. فهى تمثل التغير فى الحرارة الناجم من تفاعل العنـاصر المشـاركة فـى تكوين هذا المركب فى ظروف معيارية 25 °م وواحد ضغط جوى. ولقد أمكن تحديد قيم H_f للعديد من أكاسيد العناصر معمليا (جدول 3-1). فأمكن مثلا تحديـد قيمـة ΔH_f لأكسـيد الألومنيوم Al_2O_3 (الكورندوم) من قياس درجة الحرارة الناتجة من احتراق الألومنيوم فـى الأكسجين وتكون أكسيد الألومنيوم. ويمكن بوساطة هذه القيمة كذلك تحديد درجة الحـرارة التى يمكن أن يتحول فى ظروفها مركب (معدن) ما إلى حالات أخرى.

تعرفنا أثناء دراستنا لمبادئ علم الكيمياء كيفية جمـع وطـرح معـادلتين لتفـاعلين كيميائيين للحصول على تفاعل ثالث. فلو أردنا مثلا تحديد حرارة أو إنثالبية تحول الجرافيت إلى ماس في ظروف معيارية (25 °م و 1 ضغط جوى)، والتى يصعب قياسـها بـالطرق المباشرة فإننا نلجأ فى مثل هذه الحالة إلى معادلة تكون كل منهما كما يلى:

$$2\,C\ (\text{جرافيت}) + O_2 \rightarrow CO_2 + 94.051\ cal$$
$$2\,C\ (\text{ماس}) + O_2 \rightarrow CO_2 + 94.504\ cal$$

وبطرح المعادلة الثانية من الأولى نصل إلى المطلوب وهـو درجـة الحـرارة (النظريـة) المفترضة لتحول الجرافيت إلى ماس فى ظل الظروف القياسية وهى:

$$2\,C\ (\text{جرافيت}) \rightarrow 2\,C\ (\text{ماس}) - 453\ cal$$

أى إن كل جزئ من الجرافيت يحتاج إلى 453 كالورى ليتحول إلى جزئ من الماس، فـى حين تساوى حرارة تكون الجرافيت المعيارية صفر كالورى (جدول 3-1)، حيث إنه الشـكل المستقر للكربون فى درجة حرارة 25 °م و 1 ضغط جوى.

جدول 3-1 الحرارة المعيارية، إنتروبية والطاقة الطليقة لتكون بعض المركبات في درجة حرارة 25°م (298.15 كلفين).

الصيغة الكيميائية	الحالة	ΔH_f°	S°	ΔG_f°	المصدر
Al_2O_3	كورندوم	-400.400	12.180	-378.082	R & W
Al_2SiO_5	أندلوسيت	-619.390	22.280	-584.134	R & W
Al_2SiO_5	كيانيت	-619.930	20.020	-584.000	R & W
Al_2SiO_5	سليمانيت	-618.650	22.970	-583.600	R & W
C	جرافيت	0	1.372	0	R & W
C	ماس	453.000	0.568	-693.000	R & W
CO_2	غاز	-94.051	51.060	-94.257	R & W
CO_3^{2-}	ذائب/ الماء	-161.630	-12.700	-126.220	K
Ca^{2+}	ذائب/ الماء	-129.800	13.200	-132.200	K
$CaCO_3$	كالسيت	-288.592	22.150	-269.908	R & W
$CaCO_3$	أراجونيت	-288.651	21.180	-269.678	R & W
$CaMg(CO_3)_2$	دولوميت	-557.613	37.090	-518.743	R & W
$CaSiO_3$	ولاستونيت	-390.640	19.600	-370.313	R & W
$CaSO_4$	أنهيدريت	-343.321	25.500	-316.475	R & W
$CaSO_4.2H_2O$	جبيسوم	-483.981	46.360	-430.137	R & W
Cu^{2+}	ذائب/ الماء	14.500	-26.500	15.500	K
$Cu_2(OH)_2CO_3$	ملاكيت	–	–	-216.440	R & W
Fe^{2+}	ذائب/ الماء	-21.000	27.100	-20.300	K
Fe_2O_3	هيماتيت	-197.300	20.890	-177.728	R & W
H_2O	ماء	-68.315	16.710	-56.688	R & W
H^+	ذائب/ الماء	0	0	0	
Mg^{2+}	ذائب/ الماء	-111.520	-32.700	-108.800	K
OH^-	ذائب/ الماء	-54.960	-2.520	-37.600	K
O_2	غاز	0	48.996	0	R & W
Pb	جامد	0	15.550	0	R & W
PbS	جلينا	-23.353	21.840	-22.962	R & W
S	جامد	0	7.600	0	R & W

تابع جدول 3-1

الصيغة الكيميائية	الحالة	H_f°	S°	G_f°	المصدر
S_2	غاز	30.840	54.510	19.120	R & W
SO_4^{2-}	ذائب/ الماء	-216.900	4.400	-177.340	K
SiO_2	كريستوباليد	-216.930	10.380	-204.075	R & W
SiO_2	كوارتز	-217.650	9.880	-204.646	R & W
SiO_2	تريديميت	-216.895	10.500	-76.204	R & W

عن: كراوسكوف (Krauskopf 1967 [K]) و روبى ووالدباوم (Robie & Waldbaum1968 [R&W]).

القانون الثانى في الديناميكاالحرارية

الإنتروبية entropy والطاقة الطليقة free energy

يناقش القانون الثانى فى الديناميكا الحرارية الاتجاه الذى تسير فيه العمليات أو التفاعلات الكيميائية. وللوصول إلى ذلك علينا أولا تفهم الأسباب المؤدية إلى حدوث التفاعلات الكيميائية. فهناك عوامل عديدة يعتقد أنها تلعب دورا فى إمكانية تعرض كيان ما لتفاعل كيميائى من عدمه؛ وأحد هذه العوامل هو التغير الحاصل فى الطاقة والذى سبقت مناقشته، حيث تنطلق عن أغلب التفاعلات الكيميائية طاقة حرارية تسمى بالطاقة الطليقة free energy ينجم عنها انخفاض فى طاقة الكيان الداخلية. تقود هذه الحقيقة إلى الاستنتاج أن أى تفاعل يمكن أن يتم إذا كان ينتج عنه انخفاض فى طاقة الكيان الداخلية internal energy. تنطلق هذه الطاقة فى شكل حرارة أو ضوء وتسمى بالطاقة الطليقة للتفاعل free energy of reaction، وهى التى نشاهدها عند احتراق قطعة من الخشب. ويعبر عنها كما يلى:

الطاقة الطليقة للتفاعل = مجموع الطاقات الطليقة للنواتج - مجموع الطاقات الطليقة للمواد المتفاعلة فى الكيان.

لا يتم العديد من التفاعلات عادة دون وجود إمداد حرارى خارجي. لكن مــاذا عــن التفاعلات الكيميائية التى تحدث فى الطبيعة والمصحوبة باستهلاك حرارة ؟ فلــو وضعنــا قطعة ملح طعام فى كوب من الماء مثلا لشاهدنا حدوث تفاعل بين الملح والماء والمتمثل فى ذوبان الملح فى الماء. وتشير قياسات التغير الحاصل فى حرارة الخليط إلى حدوث ارتفــاع فى درجة حرارته، وأن كمية الحرارة المستهلكة بوساطة هذا التفاعل، المتمثلة فــى ذوبــان الملح فى الماء، تساوى تقريبا 1200 كالورى لكل جزئ جرامى من كلوريد الصوديــوم. إذا ما هى الدوافع وراء حدوث هذه التفاعلات؟ لابد أن هناك عوامل أخرى قادت إلى حدوثــها. باستعراض العديد من العمليات التى تحدث تلقائيا فى الطبيعة، لوحظ أنها تشــمل العمليــات التى تميل فيها مكونات الكيان إلى الوصول إلى الحالة الأقل تنظيما، فالصخور تميــل علــى سطح الأرض إلي التفتت إلى جزيئات، كما تميل المعادن إلى التحول إلى أبســط البنيــات. وبالتالى يمكننا القول أنه بالإضافة إلى التغير فى الطاقة والإنتاج الحرارى فإن درجة التنظيم تعتبر العامل الآخر المهم الذى يتحكم فى إمكانية حدوث التفاعلات الكيميائية التى تحدث فــى الطبيعة تلقائيا من عدمه. فتفاعل كلوريد الصوديوم مع الماء يحول التنظيم العــالى لــذرات الصوديوم والكلور فى البنية البلورية لمعدن الهاليت إلى انتشار غير منتظم لأيونات كل مــن الصوديوم والكلور بين جزيئات الماء.

كمقياس لدرجة عدم التنظيم هذه وضعت قيمة سميت بالإنتروبيــة entropy والتــى يرمز لها بالرمز (S). وينص القانون الثانى فى الديناميكاالحرارية على ما يلى:

"تقود العمليات الطبيعية التلقائية إلى زيادة فى قيمة الإنتروبية"

وحيث إن المادة فى الحالة المتبلورة تتميز بتنظيم عالى الدرجات وتنخفض درجــة التنظيــم بالانتقال إلى الحالة السائلة أو الغازية لذلك فإنه:

S (حالــة متبــلورة) > S (حالــة ســائلــة) > S (حالة غازية)

وتزيد قيمة إنتروبية المادة فى أية حالة من حالاتها برفع درجة حرارتها، حيث يقود ارتفــاع درجة الحرارة إلى إحداث خلل فى تنظيم الذرات فى البنية البلورية للمادة الجــامدة (تتمــدد

المادة وبالتالى تتباعد الأيونات، المشاركة فى تركيبها، عن بعضها البعض) أو إلـى زيـادة حركتها حول مواقعها فى المواد السائلة والغازية (نتيجة لضعف الروابط بين المكونات).

بمقارنة قيم إنتروبية المعادن المختلفة، لوحظ أن قيمتها لقطعة من الجرافيت، مثـلا، فى درجة حرارة 25 °م و 1 ضغط جوى أعلى منها لقطعة مساوية لها فـى الـوزن مـن الماس فى نفس الظروف من الحرارة والضغط. ويعود ذلك إلـى الحجـم الأكـبر لقطعـة الجرافيت المساوية فى الوزن لقطعة الماس، إذ يعنى الحجم الأكبر تنظيمـا أقـل للـذرات المكونة للمادة وبالتالى قيمة أعلى للإنتروبية. ومثال آخر: لو قارنا أحجام وحدات الخلايـا unit cells لمعادن أكسيد السليكون SiO_2 المتعددة الأشكال لوجدنا:

تريديميت > كريستوباليت > كوارتز

وتعطى قيم إنتروبية هذه الأنواع فى درجة حرارة 25 م و 1 ضغط جوى نفس العلاقة:

$S_{(\text{تريديميت})} > S_{(\text{كريستوباليت})} > S_{(\text{كوارتز})}$

وبما أن الارتفاع فى درجة الحرارة يقود عادة إلى ارتفاع فى قيم الإنتروبيـة، فـإن قيمـة الإنتروبية الأعلى للتريديميت يمكن تفسيرها بأن هذا النوع من أشكال السليكا هـو الأكـثر استقرارا فى ظروف درجات الحرارة العالية (والأقل اسـتقرارا فـى درجـات الحـرارة المنخفضة). ويختلف معدل الارتفاع فى قيم الإنتروبية بارتفاع درجة حرارة التكوّن من مادة لأخرى.

لا تتغير قيم الإنتروبية على ما يبدو بتغير الحجم أو درجة حرارة التكوّن فقط، وإنما كذلك بعوامل أخرى تشمل:

- التركيب الكيميائى
- النسيج البلورى
- درجة الإحلال فى المحلول الجامد solid solution إن وجد.
- نوعية الروابط

فالمعدن المكوّن من عدد كبير من العناصر المختلفة تكون قيمة إنتروبيته أعلى منها في المعادن المكوّنة من عدد أقل من العناصر، التى تكون أكثر تنظيما. كما تزيد عملية دخول المعدن فى محاليل جامدة مع مواد أخرى من درجة اختلال تنظيم الذرات، وبالتالى ترفع من قيمة إنتروبيته، كذلك لو كانت الذرات (أو الأيونات) فى معدن ما ترتبط بروابط قوية، فإن تحركها حول مواقعها يكون محدودا، وبالتالى تكون قيم الإنتروبية أقل.

يعتمد حدوث تفاعلات كيميائية بين المواد المختلفة من عدمه على حالة الاتزان بين قيم الإنتروبية والسريان الحرارى heat flow. ويمكن صياغة القانون الثانى للديناميكا الحرارية فى الشكل التالى:

في أى عملية عكوسة (أى ذات إتجاهين reversible process) يمكن قياس التغير فى قيمة الإنتروبية (dS) لكيان ما (المتغير من حالة إلى أخرى) *باستعمال الحرارة التى اكتسبها الكيان (dq) من حوله مقسومة على الحرارة المطلقة absolute temperature (T)* أى:

$$dS = dq / T \qquad \text{تغير جزئى}$$

$$\Delta S = q / T \qquad \text{تغير كلى} \qquad (5\text{–}3)$$

يقصد بالعمليات العكوسة (ذات الاتجاهين) العمليات التى يتعرض فيها الكيان لتغير جزئى فى أى من الاتجاهين ليصل إلى حالة اتزان جديدة. فيمكن تعرض الكيان لأى تفاعل كيميائى لو كانت هناك ميول من قبله لفقدان حرارة أو زيادة فى قيمة الإنتروبية، وتتساوى هاتان القيمتان فى العمليات المتوازنة.

ذكرنا أعلاه أن العمليات الطبيعية التلقائية تسير دائما فى اتجاه التنظيم الأقل، أما بالنسبة للعمليات اللاعكوسة (ذات الاتجاه الواحد irreversible) فيصبح:

$$dS > dq / T \qquad \text{تغير جزئى}$$

$$S > q / T \qquad \text{تغير كلى} \qquad (6\text{–}3)$$

تعطى المعادلتين 3–5 و 3–6 القيمة الأساسية للإنتروبية، كما أنهما تمثلان القانون الثانى للديناميكا الحرارية، والذى يتضمن فى مفهومه إمكانية حدوث أى تفاعل لو تعرض الكيان لفقدان حرارة أو لزيادة فى الإنتروبية (معادلة 3–6). وتتساوى هاتان القيمتان فى العمليات المتوازنة (معادلة 3–5). ويحتوى الجدول 3–1 على قيم الإنتروبية (S) لمركبات (معادن) وكيانات مختلفة.

يتضح المعنى العملى لخاصة الإنتروبية فى تفاعلات الكيانات الأدياباتية adiabatic systems (أى الكيانات التى لا تستهلك ولا تفقد طاقة)، فيكون التغير مثلا ممكنا فى مثل هذه الكيانات إذا كانت طبيعة التفاعل تقود إلى زيادة فى قيمة الإنتروبية (كنتيجة لتغيرات داخلية)، ومن غير الممكن إذا كان التغير ينتج عنه انخفاض فى قيمة الإنتروبية. من ذلك يتضح لنا الدور الذى تلعبه الإنتروبية فى تحديد الاتجاه الذى يجب أن يسلكه أى تفاعل أدياباتى. أما تفاعلات الكيانات غير الأدياباتية nonadiabatic systems (وهى الكيانات التى تكتسب أو تفقد طاقة أثناء تفاعلاتها) فإن تحديد اتجاهها يتم تبعا للمعادلتين 3–5 و3–6. ومما تجدر الإشارة إليه هنا أن الإنتروبية مثل الطاقة الداخلية ليست إلا دالة لحالة الكيان المدروس فقط، ولا تعطى أية معلومات عن الطريقة التى وصل بها الكيان إلى هذه الحالة.

دالة جبس

تعرفنا من خلال استعراضنا للقانون الأول والثانى على ثلاث خواص تعتبر مميزة للحالة التى يمكن أن توجد فيها الكيانات الطبيعية. وهذه الخواص هى الطاقة الداخلية والإنثالبية والإنتروبية. ورأينا كيف يمكن تعيين الفرق بين قيم هذه الخواص لحالتين مختلفتين من حالات الكيان. وبالرغم من أن العمليات الحسابية المتبعة لتعيين مثل هذه الفروق تفترض مسارات نموذجية فى تحول الكيانات لا يمكن تحقيقها معمليا، إلا أنه ثبت أن النتائج التى أمكن التوصل إليها قريبة جدا من الفروق الحقيقية بين حالات الكيانات لو كان بالإمكان تحقيق هذه التحولات معمليا.

للخروج من النظريات الأساسية فى الديناميكا الحرارية بمعادلة جديدة أكثر فائدة من أن تختص بنوع واحد من المتغيرات، فى التفاعلات العكوسة (ذات الاتجاهين)، قام جبس Gibbs بوضع دالة تجمع بين المتغيرين الأساسيين؛ السريان الحرارى (الإنثالبية) والإنتروبية وذلك كما يلى:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (7-3)$$

حيث G هى معامل (دالة) جبس، ويعبر عنها فى بعض المراجع بالحرف F بدلا من G .

فأى تفاعل سواء كان كيميائيا أو فزيقيا تمثله عادة معادلة توضح اتجاه سير التفاعل وتحول المادة من حالة إلى أخرى. ففى الحالات التى توجد فيها المواد المتفاعلة فى حالة اتزان مع النواتج فإن ΔG للتفاعل تساوى صفر. أما لو أعطى التفاعل قيما سالبة كبيرة لـ ΔG فيعنى هذا أن التفاعل يميل للاستمرار فى الشكل المعروض حتى النهاية. أما القيم الموجبة الكبيرة لـ ΔG فتعنى أن التفاعل يميل للاستمرار فى الاتجاه المضاد. ولتوضيح ذلك نستعرض ذوبان معدن الهاليت (ملح الطعام) فى الماء. فكما سبق أن ذكرنا أن الهاليت يذوب تلقائيا فى الماء لميله إلى التحول إلى الحالة الأقل تنظيما (زيادة فى قيمة الإنتروبية)، لكن عمليات الإذابة هذه لا تستمر إلى مالا نهاية حيث أن التغير الكلى للمواد المتفاعلة يعتمد أساسا على القيمة التى تأخذها دالة جبس ΔG ، حيث تمثل كل قيمة تأخذها هذه الدالة حالة خاصة من حالات التفاعل كما يلى:

- ΔG = صفر : يعنى حالة تشبع للمحلول (أى يتوقف ذوبان المادة الجامدة فى السائل تلقائيا مما يعنى حالة اتزان بين الهاليت والسائل). ويعنى هذا أن الكيان يحتاج إلى إمداد حرارى من الوسط المحيط لكى يستمر ذوبان المادة الجامدة فى المحلول.

- ΔG = قيمة موجبة كبيرة : يعنى حالة فوق تشبع وميل المادة الجامدة (الهاليت) للترسب من المحلول.

▪ ΔG = قيمة سالبة كبيرة : يعنى حالة تحت تشبع أى ميل قوى لذوبـــان المـــادة الجامدة فى السائل (ميل التفاعل للاستمرار فى اتجاه استمرارية ذوبان الهاليت فى الماء).

تعبر ΔG كما نرى عن اتجاه سير التفاعلات الكيميائية المرتبطة بعلاقات الطاقـــة والمتمثلة فى الإنثالبية ومفهوم حرارة التفاعل ومعدل حرارة التكون. فهى تعبر عن التغـــير فى الطاقة المصاحب للتفاعلات الكيميائية. بالمثل يمكننا حساب الطاقة الطليقة للتفــاعل free energy of reaction وكذلك الطاقة الطليقة للتكون free energy of formation (أى التغـــير الحاصل فى الطاقة الطليقة والمصاحب لتكون أى مركب كيميائى، معدن مثلا)، والتى يعـــبر عنها كما يلى:

ΔG = مجموع الطاقات الطليقة للنواتج – مجموع الطاقات الطليقة للمواد المتفاعلة

فيمكن تعيين مقدار التغير الحاصل فى الطاقة الطليقة (ΔG) لكيان مـــا تعـــرض لتفـــاعل كيميائى من حساب مجموع الطاقات الطليقة لنواتج هذا التفاعل ومجموع الطاقـــات الطليقـــة لمواد الكيان المشاركة فى هذا التفاعل، وللتوضيح نستعرض المثال التالى:

لو تعرض صخر جيرى يحتوى على كوارتز لتحول تماسى contact metamorphism فإنـــه سوف يتعرض لتفاعلات كالمبينة فى معادلة التفاعل التالية:

$CaCO_3$ (كالسيت) + SiO_2 (كوارتز) → $CaSiO_3$ (ولاستونيت) + CO_2

ΔG = مجموع الطاقات الطليقة للنواتج ـــ مجموع الطاقات الطليقة للمواد المتفاعلة.

وبتطبيق المعادلة 3–7

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G = \Delta H_f$ (ولاســتونيت) + $\Delta H_f(CO_2)$ – [ΔH_f (كالسيت) + ΔH_f (كوارتز)] – T × [S° (ولاستونيت) + $S^\circ(CO_2)$] + T × [S° (كالسيت) + S° (كوارتز)]

وبالتعويض من جدول 3-1 نحصل على طاقة التفاعل الطليقة عند درجة حرارة 25 °م (15, 298 كالورى).

يميل تفاعل الكالسيت مع الكوارتز والمبين بمعادلة التفاعل أعلاه للسير فى الاتجاه الأيسر عند درجة حرارة 650 مئوية وواحد ضغط جوى. وللحصول على قيمة للطاقة الطليقة للتفاعل عند هذه الدرجة، يجب أولا تعيين ΔH وΔS للمواد المشاركة فى التفاعل عند نفس درجة الحرارة المطلوبة.

لتحديد ظروف تكون معدن الجاديت Jadite ($NaAlSi_2O_6$)، الذى لوحظ وجوده فى العديد من الصخور المتحولة المتكونة فى بيئات التحول المميزة بضغوط عالية، وضعت ثلاث احتمالات لتكون هذا المعدن، وهى ممثلة فى التفاعلات الثلاثة التالية:

الاحتمال الأول:

$NaAlSi_3O_8$ (ألبيت) $\rightarrow$ $NaAlSi_2O_6$ (جاديت)+ SiO_2 (كوارتز)

الاحتمال الثانى:

$NaAlSi_3O_8$ (ألبيت) + $NaAlSiO_4$ (نيفيلين) $\rightarrow$ $2NaAlSi_2O_6$(جاديت)

الاحتمال الثالث:

SiO_2 (كوارتز) + $NaAlSiO_4$ (نيفيلين) $\rightarrow$ $NaAlSi_2O_6$ (جاديت)

وبقياس ذوبانية كل من الألبيت والنيفلين والجاديت والكوارتز فى حمض الهيدروفلوريك (HF) أمكن فى كل عملية حساب ΔH لكل من المواد المتفاعلة والنواتج، كما تم قياس الحرارة النوعية وحساب الإنتروبية. وباستعمال المعادلة 3-7 أمكن تقدير معدل التغير فى الطاقة الطليقة ΔG. وقد أشارت نتائج هذه الدراسة إلى سير مجرى التفاعل فى الاحتمال الأول من اليمين إلى اليسار (أى عدم إمكانية تكون الجاديت من الألبيت)، فى حين تتم مجريات التفاعلين فى الاحتمالين الثانى والثالث من اليسار إلى اليمين وإمكانية ظهور الجاديت من مثل هذه التفاعلات. من ذلك أمكن استنتاج الاستقرار الأعلى للجاديت فى درجات الحرارة والضغط السائدة فى الظروف العادية (25°م و 1 ضغط جوى) من خليط

من الألبيت والنيفيلين أو من النيفيلين والكوارتز. كما اتضح أن تكونه ليس مشروطا بضرورة توافر ضغوط عالية.

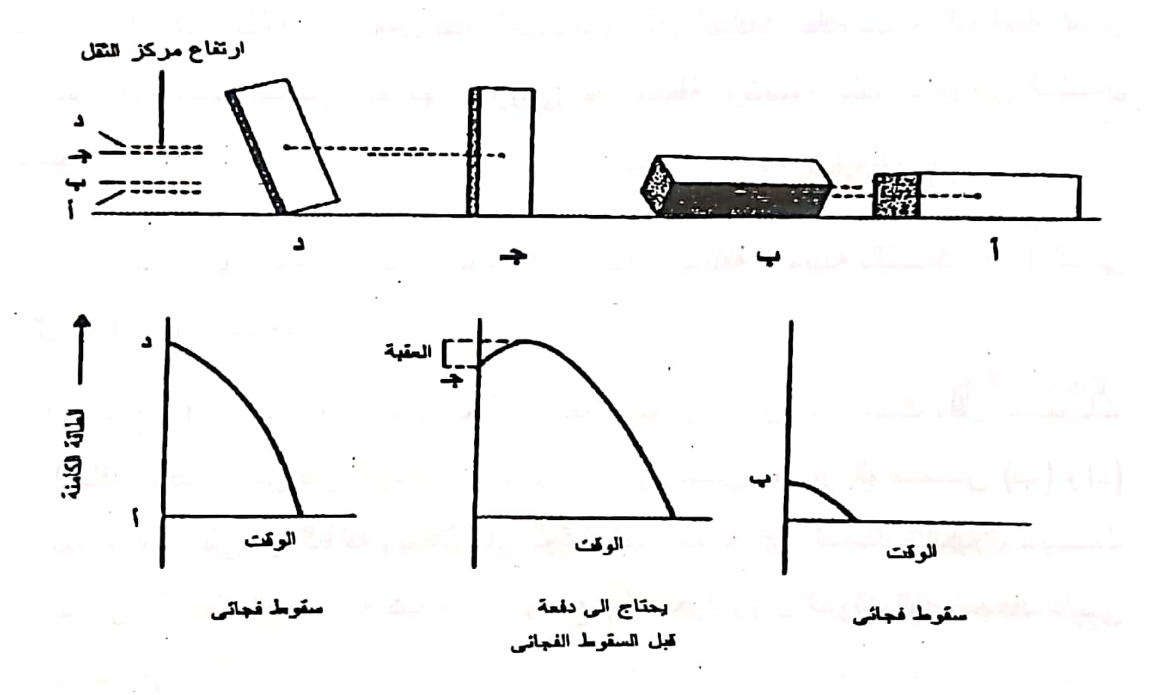
المعادن المستقرة وغير المستقرة وشبه المستقرة

يعطى المصطلح مستقر وغير مستقر دلالات أدق فى الديناميكا الحرارية تختلف عن ما يعنيه هذا المصطلح فى استعمالاتنا اليومية. وقد سبق أن أكدنا على ظاهرة ميل الكيانات الطبيعية للوصول إلى الحالة الأكثر استقرارا والتى تتميز بأدنى مستويات الطاقة الداخلية. يعد أى كيان فى حالة عدم استقرار إذا كان يختزن فى داخله طاقة كامنة عالية (كحالة الماء خلف السد) وهى الطاقة التى تعمل ضد الجاذبية. وتنتقل الكيانات عادة من الحالة غير المستقرة إلى الحالة المستقرة بفقدانها التدريجى لهذه الطاقة. ولتصور ذلك نستعرض المثال البسيط التالى:

لو تصورنا قطعة من الخشب توجد فى أوضاع مختلفة كالمبينة بالشكل 3-1 التى تمثل لنا الحالات التالية:

1) الوضع (أ) فى شكل 3-1 يمثل الحالة المستقرة للكيان، الذى يتميز كذلك بأقل مستويات الطاقة الوضعية من بين الأوضاع الأخرى، فى حين يتميز الوضعان (ب) و(د) بمستويات أعلى من الطاقة ويمثلان فى الوقت نفسه الحالة غير المستقرة للكيان، حيث يميلان إلى الانتهاء بسرعة كبيرة إلى الوضع (أ) بمجرد زوال المؤثر الذى يحافظ على بقائهما فى هذا الوضع.
2) تمثل الحالة (جـ) وضعًا مختلفًا عن الأوضاع الأخرى، وذلك فى اختزانها لطاقة كامنة أكبر من تلك الموجودة فى الوضع غير المستقر (ب). غير أنه رغما عن ذلك تبدو وكأنها فى وضع مستقر، فإذا لم يتعرض هذا الوضع لتأثير خارجى فإنه سوف يبقى على حالته محتفظا بمظهر الوضع المستقر إلى مالا نهاية. أما بمجرد تعرض هذا الوضع لتأثير طاقة خارجية (كدفعة بسيطة على أحد أسطحه) فإن هذا الحدث كفيل بسقوطه وانتقاله إلى الوضع (أ) المستقر والمميز بأقل مستويات الطاقة.

يوضح شكل 3-1 مستويات الطاقة ومسار تغيرها حتى تصل مع الوقت إلى مستوى طاقة الوضع المستقر. فيحدث الانخفاض بشكل سريع ومفاجئ بالنسبة للوضعين (ب) و(د)، فى حين يحتاج الوضع (جـ) إلى رفع طاقته بدرجة بسيطة قبل أن ينحدر إلى مستوى الحالة (أ). ويعنى هذا أن قطعة الخشب يجب أن ترفع على أحد أركانها (الوضع د) لتسقط وتستقر فى الوضع (أ). يطلق على كمية الطاقة اللازمة لرفع مركز جاذبية قطعة الخشب من الوضع (جـ) إلى الوضع (د) وبالتالى زيادة طاقته الكامنة "عقبة الطاقة الكامنة" potential energy hurdle، التى يتحتم اجتيازها قبل أن تبدأ قطعة الخشب فى الوصول إلى الوضع المستقر (الوضع أ). يطلق على الحالة (جـ) بالحالة شبه المستقرة وهى حالة طاقة الوضع العالية المثبتة بوساطة عقبة الطاقة.



شكل 3-1 الطاقة الكامنة لقطعة مستطيلة من الخشب فى أوضاع مختلفة على سطح مستوى. يمثل الشكل العلوى أربعة أوضاع مختلفة لقطعة الخشب مبينا عليها ارتفاع مركز ثقل كل وضع من الأوضاع. ويمثل الشكل السفلى التغير فى طاقة الوضع عند انتقال قطعة الخشب من الوضعين غير المستقرين (ب ود) وكذلك شكل التغير للوضع شبه المستقر (الحالة جـ). عن: جيل (Gill 1989).

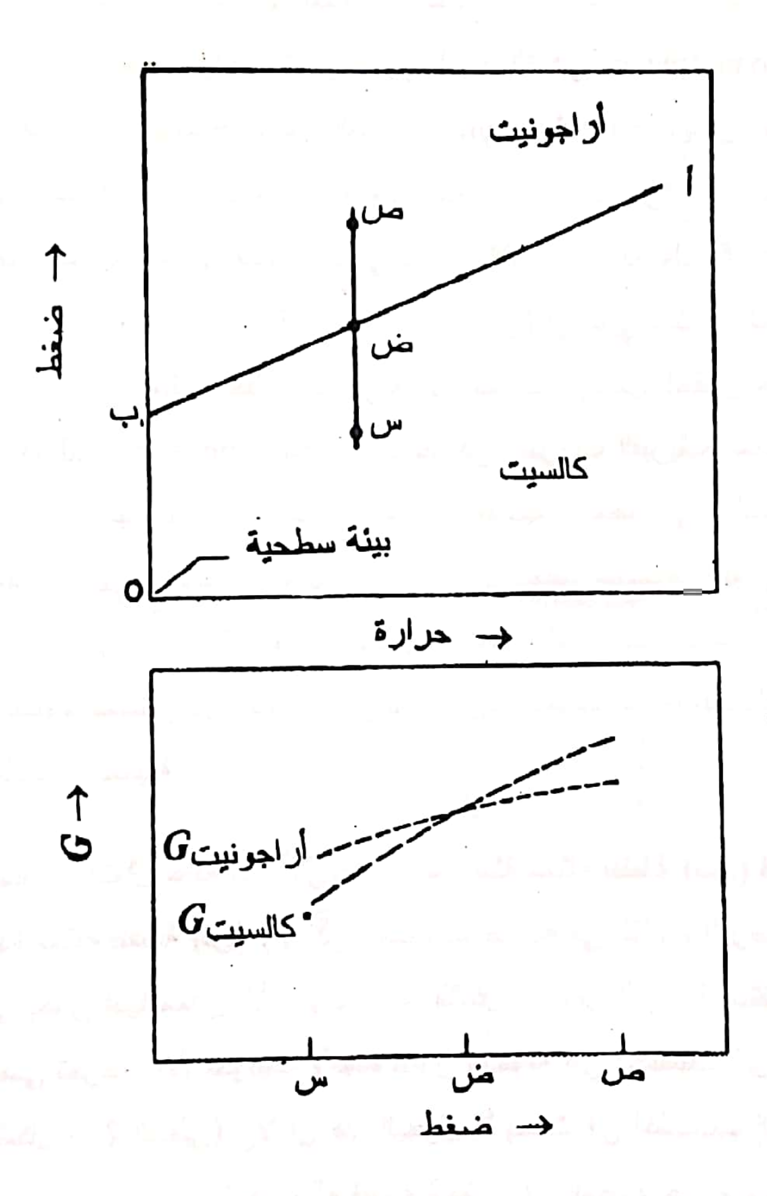
مما تجدر الإشارة إليه هنا أنه عند مناقشتنا للحالات المستقرة وغير المستقرة فإننا لا نحتاج إلى مراعاة جميع أشكال الطاقة الموجودة، والتى يصعب تحديد البعض منها كميا. فكما أن

الاستقرارية الميكانيكية تعتمد، كما ذكرنا، على الطاقة الكامنة النسبية فقط، تعتمد الاستقرارية فى الحالات الأخرى على الفرق فى الطاقة وليس على القيم المطلقة لها.

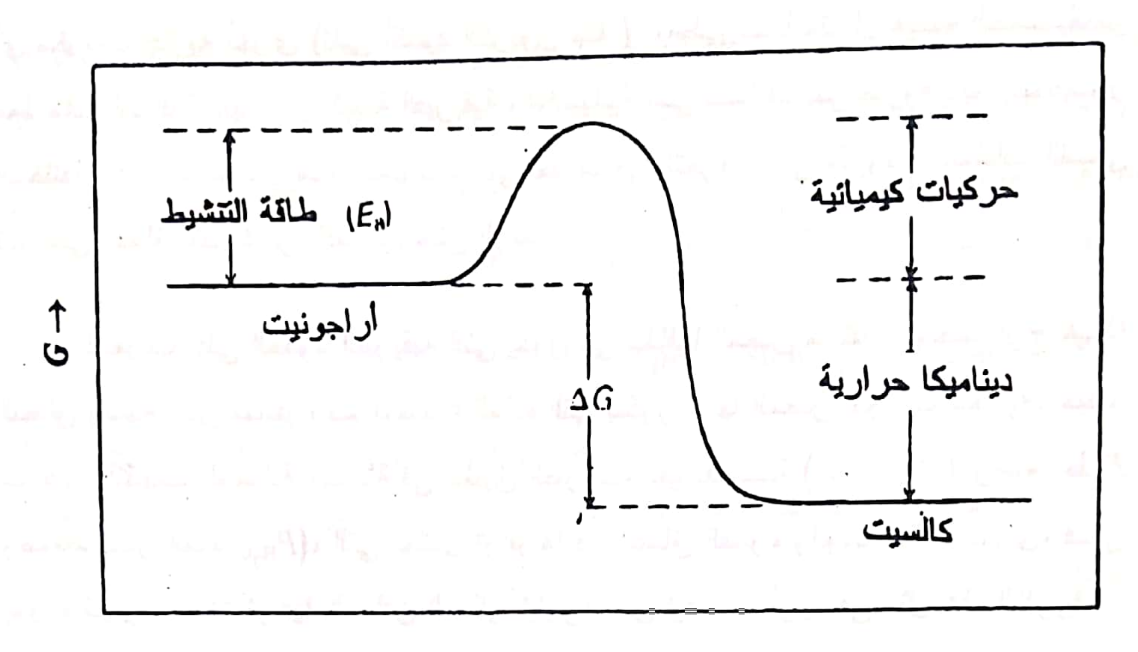
لتطبيق هذه الاستنتاجات على أمثلة من الطبيعة نورد هنا كمثال استقرارية معدنى الكالسيت والأراجونيت كواحدة من صور التعدد الشكلى polymorphism لكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$). يوضح مخطط الصنف phase diagram لهذين المعدنين (شكل 3-2) مجالات استقرارية كل منهما فى ظروف متغيرة من الحرارة والضغط. وينقسم مخطط الصنف، كما نرى، إلى قسمين تسمى حقول الاستقرارية stability fields، يمثل أحدهما حقل الاستقرارية لمعدن الكالسيت (الحقل السفلى) فى حين يمثل الجزء العلوى، المميز لحالات الضغط العالى، حقل استقرارية الأراجونيت. يفصل الحقلين خط يطلق عليه الحد الصنفى phase boundary. ويمكن أن يوجد فى الظروف الفيزيقية المتمثلة على طول هذا الحد معدنى الكالسيت والأراجونيت إلى جانب بعضهما البعض فى حالة اتزان تام. ويمثل الكالسيت شكل كربونات الكالسيوم المستقر فى البيئات الضحلة، فهو الشكل ذو الطاقة الطليقة الأقل، فى حين يمثل الأراجونيت الشكل ذا الطاقة الطليقة الأعلى، وهو شكل كربونات الكالسيوم المستقر فى البيئات التى تسود فيها ضغوط عالية؛ لذلك فهو الشكل المستقر فى البيئات العميقة.

لو تصورنا انتقال عينة من الأراجونيت من بيئة ممثلة بنقطة (ص) فى الشكل 3-2 إلى بيئة جديدة ممثلة بنقطة (س) (أى إلى مستويات ضحلة فى القشرة الأرضية)، أى انتقالها من البيئة التى يكون فيها معدن الأراجونيت هو الشكل المستقر إلى بيئة استقرارية الكالسيت، فإن هذا قد يعنى تعرض الأراجونيت لإعادة تبلور وتحوله إلى الكالسيت ذى الطاقة الطليقة الأقل (G) (شكل 3-2 السفلى)، إلا أن هذا التحول لا يحدث فى أغلب الحالات بشكل مباشر. فحالة الأراجونيت هنا تشبه حالة قطعة الخشب فى الوضع جـ من الشكل 3-1، لذلك يمكن اعتبار الأراجونيت الواسع الانتشار على سطح القشرة الأرضية الشكل شبه المستقر لكربونات الكالسيوم، والمثبت بوساطة عقبة الطاقة الطليقة ويتطلب تخطى عقبة الطاقة هذه بذل طاقة تعمل على تكسير الروابط الكيميائية القائمة وإعادة ترتيب الذرات فى البنية البلورية للكالسيت. تسمى هذه الطاقة "طاقة التنشيط" activation energy ويرمز لها

بالرمز E_a (شكل 3-3). فكما يتضح لنا فإن استقرارية حالتين لكيان ما تعتمد على الفـــرق فى الطاقة الطليقة (ΔG) لهاتين الحالتين وليس على جميع أنواع الطاقـــات المختزنـــة بـــه وكذلك ليس على قيمة مطلقة للطاقة الطليقة.



شكل 3-2 حقول الاستقرارية لشكلى كربونات الكالسيوم (الكالسيت والأراجونيت). فى الشكل العلوى يمثل الخط أ ـــ ب حد الصنف الذى يبين ظروف الحرارة والضغط التى يمكن أن يوجد فيها الكالســيت والأراجونيت فى حالة اتزان مستقر. يصور الشكل السفلى الطاقة الطليقة ($\acute{G}$) لكل من الكالســـيت والأراجونيت تحت مدى من الضغوط يمثله خط التماثل الحرارى س ـــ ص فى الشكل العلـــوى. عن: جيل (Gill 1989).



شكل 3ــ3 مسار الطاقة الطليقة أثناء إعادة تبلور الأراجونيت إلى كالسيت فى ظروف من الضغط والحرارة ممثلة فى نقطة (س) من الشكل 3-2. عن: جيل (Gill 1989).

الاتزان فى الكيانات الجيولوجية

تتكون الأنواع المختلفة من الصخور النارية والمتحولة فى بيئات لا يمكن للجيولوجى الوصول إليها والتعرف عن قرب على خصائصها، لذلك لجأ العلماء إلى طرق غير مباشرة بغرض الوصول إلى دلائل يمكن أن تقود إلى تفسيرات لنوعية الظروف التى كانت سائدة فى تلك البيئة أثناء تكون الصخور النارية. وتتمثل أهم هذه الدلائل فى محتوى الصخر من المعادن، التى تتبلور عادة فى الشكل المستقر فى ظروف فيزيقية (حرارة وضغط) أمكن تحديدها والتعرف عليها معمليا. أفضل مثال لذلك معدن الأراجونيت الذى يتكون كما ذكرنا سابقا فى ظل ظروف عالية من الضغط، فى حين تتكون خارج نطاق حقل استقراريته أشكال أخرى لكربونات الكالسيوم تحل محله و تمثل الشكل المستقر فى الظروف الراهنة (الكالسيت مثلا). هناك معادن أخرى يتأثر تبلورها، إلى جانب الحرارة، بظروف ضغط بخار الماء أو

أى مكونات غازية أخرى (ثانى أكسيد الكربون مثلا). تعطى لنا مثل هذه الخصائص معلومات إضافية مفيدة عن البيئة الفيزيقية والكيميائية التى تنشأ فى ظروفها الصخور المختلفة، كما تساعد كل هذه المعلومات إلى حد ما فى التعرف على ظروف العمليات التى تتم على أعماق كبيرة من القشرة وحتى الوشاح.

للتعرف على الحدود الفيزيقية التى يكون فى نطاقها المعدن مستقرًا، وخارج هذا النطاق يصبح غير مستقر، يتم إخضاع المادة التى يتكون منها المعدن لتجارب معملية، حيث ساعدت التقنيات المعملية الحديثة فى تطبيق الظروف الفيزيقية (حرارة T وضغط P وضغط بخار الماء P_{H_2O})، التى يحتمل توافرها فى أعماق القشرة والوشاح العلوى، فى إجراء تجارب تحدد نوعية المعادن الممكن تبلورها من أية مادة أولية فى مثل هذه الظروف. توجد المعادن، المتبلورة فى ظروف فيزيقية محددة، فى اتزان كيميائى إلى جانب بعضها البعض أو إلى جانب الصهارة السليكاتية المتبلورة عنها. ويطلق على تجارب ترسيم الحدود الفيزيقية لتكون صنف ما بتجارب اتزان الصنف phase-equilibrium experiments، فإذا انتقل معدن ما من حقل استقراريته عبر حدوده الاستقرارية، فإنه قد يتعرض بذلك لعمليات إعادة تبلور أو تفاعل كيميائى مع المواد الأخرى من حوله، ويتحول إلى شكل آخر يتلاءم مع الظروف الجديدة.

تساعد مخططات الصنف فى التعرف على بيئات اتزان الأصناف، وتمثل قراءة وتفسير مثل هذه الرسوم البيانية فى ضوء أسس الديناميكا الحرارية، أحد الركائز التى تعتمد عليها التفسيرات الجيولوجية ذات العلاقة بنشأة وتاريخ تطور الصخور.

قبل التعرض لما يعنيه الاتزان فى الكيانات الجيولوجية، هناك العديد من المصطلحات الشائعة الاستعمال فى مناقشات اتزان الأصناف والتى نود التعرف عليها فيما يلى :

الكيان system

يستعمل المصطلح كيان للإعراب عن معان لا حصر لها ذات علاقة بأساليب الحياة. فقد يعنى الكون ككل، أو الأرض التى هى جزء صغير من هذا الكون، أو بعض مكوناتها

مثل القشرة أو المحيطات، أو وعاء الصهير المتعرض للتبريد والتمايز، أو الصخر، أو أى من مكوناته المعدنية، أو أى مادة خاضعة لتجربة اتزان الأصناف. ويعنى المصطلح كيان تجمع لأصناف جيولوجية يمكن أن تدخل فى تفاعلات مع بعضها البعض. وتبعا لانفتاح الكيان على البيئة من حوله من عدمه يمكن التفريق بين:

- **الكيان المفتوح open system**

ويقصد به الكيان الحر الذى يتبادل المواد والطاقة مع الكيانات الأخرى المحيطة به، فيمثل البحر مثلا كيانا مفتوحا، فهو يستقبل مياه الأنهار ونواتج الترسيب من البيئة التى من حوله ويفقد بعضا من مكوناته من الماء بوساطة عمليات البخر.

- **الكيان المغلق closed system**

وهو الكيان الذى لا يسمح بتبادل المواد مع الكيانات المحيطة، ولكن يمكن أن يتبادل الطاقة معها. فوعاء الصهير المصفح (غير المنفذ) مثال جيد لذلك، حيث تفقد مكوناته حراراتها تدريجيا، وتنتقل هذه الحرارة إلى المواد المحيطة. هناك نوع آخر من الكيانات المغلقة التى لا تسمح بتبادل المكونات ولا الطاقة مع البيئة من حولها، يعرف مثل هذا الكيان بالكيان المعزول isolated system.

يطلق مصطلح الكيان فى الدراسات المتعلقة بعلم الصخور والمعادن على المكونات الكيميائية مثال، MgO وSiO_2 ، التى ينتج عن تفاعلها ظهور معادن متنوعة نتيجة ارتباط تلك المكونات بنسب متفاوتة ينحصر تركيبها بين طرفى هذين المكونين (مثل معادن الأوليفين Mg_2SiO_4 والبيروكسين $Mg_2Si_2O_6$).

الصنف phase

الصنف هو الجزء أو الأجزاء من الكيان التى تشغل حيزا معينا وتتميز بخصائص فيزيقية وكيميائية تميزها عن بعضها البعض. فيشكل كل معدن من المعادن المكونة للصخور

المختلفة صنفا منفردا يشغل حيزا فى الصخر ويتمتع بخصائص فيزيقية ينفرد بها عن بقية أصناف المعادن الأخرى الموجودة إلى جانبه.

لمناقشة تكون المعادن ووصولها إلى حالة الاتزان التى توجد عليها فى الصخر المعنى، فإنه من الضرورى مراعاة أصناف أخرى غير تلك المشاركة فى تكوين هذا الكيان، التى كان لها أثرا مباشرا فى وصول الصخر إلى حالته الحالية. فلو استعرضنا صخرا كالبازلت، مثلا، لوجدنا أنه يتكون من معادن مثل البيروكسين والبلاجيوكلاز وربما الأوليفين والماجنتيت. وتؤكد كل المعطيات على أن تبلور ونمو مثل هذه المعادن يتم دائما فى وجود بقية صهارة تشغل حيزا معينا وتتمتع بخصائص فيزيقية وكيميائية مميزة. تشكل بقية الصهارة هذه صنفا خامسا يجب مراعاته عند مناقشة تبلور صخر ما. بالنسبة للصخور البازلتية ذات النسيج الفقاعى vesicular فإن هذه الخاصة تعتبر مؤشرا لوجود صنف سادس هو الغاز (CO_2 و H_2O). من ذلك يتضح لنا أن مجموعة معادن صخر ما مثل البازلت ليست إلا جزءا من كيان يتكون من العديد من الأصناف التى تؤثر على بعضها البعض.

المكون component

يطلق على محتوى الكيانات من الذرات والجزيئات، التى تدخل فى تكوين الأصناف "مكون". تحدد المكونات المعالم الأساسية للكيان، فيتكون معدن مثل الأوليفين مثلا بصورة عامة من عناصر مثل:

المغنسيوم (Mg)، الحديد (Fe)، السليكون (Si) والأكسجين (O)

وهى المكونات التى تستخدم عادة للتعرف على معدن الأوليفين، والتى تحدد الإطار العام لتركيبه الكيميائى. غير أن عرض المكونات فى مثل هذه الصورة المبسطة يغفل خاصة مهمة من خواص المعادن السليكاتية، وهى ارتباط مكوناتها من الكاتيونات (Mg, Fe, Si)، حسب تكافؤها، بأنيون الأكسجين كما يلى:

SiO_2 FeO MgO

وتمثل هذه المكونات الثلاثة التركيب الكيميائى لمعادن الأوليفين المتعددة. تشـير دراسـات جيوكيمياء بلورات معادن الأوليفين إلى أن مكوناته يجب أن تتطابق مع الصيغـة العامـة X_2SiO_4 حيث تمثل X مكانا فى البنية البلورية يمكن إشغاله بالمغنسيوم (Mg)، أو الحديـد (Fe). فمقابل كل ذرة Si يجب أن توجد ذرتان ثنائيتا التكافؤ، وكل واحدة من هاتين الذرتيـن يمكن أن تكون Mg و/أو Fe، وتصبح صيغة الأوليفيـن بالتـالى $(Mg,Fe)_2SiO_4$ أى إن التركيب الكيميائى تمثله صيغة من اتحاد مكونين فقط هما:

Fe_2SiO_4 و Mg_2SiO_4

الفياليت الفورستريت

فلو عرضنا من خلال تجربة ما عينة من الأوليفين لانصهار تجزيئـى fractional melting للاحظنا أن تركيب الصهارة الناتجة يختلف عن تركيب الأجزاء الجامدة المتبقية من معـدن الأوليفين. إلا أن هذا الاختلاف فى التركيب لا يخرج عن نطاق الصيغة العامـة X_2SiO_4. يطلق على المكونين، الفورستريت (Mg_2SiO_4) والفياليت (Fe_2SiO_4)،العضوين النـهائيين أو طرفى end-members معـادن الأوليفين. ويوصف الكيـان بأنه "كيان ثنائى binary system".

تعرفنا إلى هذا الحد على الطرق المتعددة والمتبعة للتعبير عن المكونات لكيانٍ مـا، وتوصلنا إلى أن مناقشة حالات الاتزان تتطلب اختصار عدد المكونات إلى أقل عدد ممكـن. ويعتمد تحديد هذا العدد على طبيعة الأصناف المشاركة فى الكيان. فلو احتوى كيان ما إلـى جانب الأوليفين على أورثوبيروكسين الذى يتكون من نفس مكونات الأوليفين الأربع وهـى المغنسيوم، الحديد، السليكون والأكسجين، فإن حالة الاتزان فى كيان مثـل هـذا لا يمكـن مناقشتها باستعمال مكونات الأوليفين فقط، وإنما يجب مراعاة الاختلاف فى نسب ارتبـاط كل منهم بالآخر والمتمثل فى الصيغة العامة لمعادن الأرثوبيروكسين التالية $XSiO_3$. وكمـا نلاحظ، فإن نسبة X : Si هنا تساوى 1:1 فى حين تساوى 1:2 فى صيغة الأوليفيـن. لـذا تتطلب مناقشة أى كيان يحتوى على البيروكسين إلى جانب الأوليفين استعمال ثلاثة مكونات بدلا من مكونين كما يلى:

SiO_2 و Fe_2SiO_4 و Mg_2SiO_4

وكذلك

MgO و FeO و SiO_2

فهوية المكونات تعتبر هنا أقل أهمية من عددها. ويسمى مثل هذا الكيان الذى تتطلب مناقشته استعمال ثلاثة مكونات للتعبير عن جميع التراكيب المشاركة فيه "كيانا ثلاثيا ternary system".

هناك حالات تتطلب مناقشتها اللجوء إلى أربعة مكونات كما هو الحال بالنسبة للنيازك التى تحتوى إلى جانب الأوليفين على سبيكة حديد (حديد فلزى metallic iron). ونظرا لوجود صنف من الأصناف الداخلة فى تكوين الكيان غير مرتبط بالأكسجين، وهو الحديد الفلزى لسبيكة الحديد، فإننا نلجأ إلى استعمال شكل المكونات التالى:

Mg و Fe و Si و O

وذلك لمراعاة جميع التراكيب الممكن تكونها فى حالة الاتزان، ويسمى هذا الكيان "كيانا رباعيا quaternary system".

الاتزان Equilibrium

تهتم المناقشات التى تتم على المواد الجيولوجية بالتمييز بين نوعين من أنواع الاتزان هما:

- الاتزان الحرارى thermal equilibrium
- الاتزان الكيميائى chemical equilibrium.

الاتزان الحرارى

ويقصد به تساوى درجات الحرارة فى جميع أجزاء الكيان. فلو احتوى كيان ما على جزءين (أ) و (ب)، فإن كمية الحرارة السارية من الجزء (أ) إلى الجزء (ب) ، فى حالة الاتزان، تساوى تماما تلك السارية من الجزء (ب) إلى الجزء (أ).

الاتزان الكيميائـــــــــــــــى

ويعنى أن انتشار المكونات بين الأصناف المختلفة لأى كيان، فى حالة اتزان، يشـــكل قيمة ثابتة، أى ينعدم ظهور أى تغير فى تركيب الأصناف مع مرور الوقت. ولا يعنى ذلـــك بأى حال من الأحوال توقف تبادل المكونات بين الأصناف. فالاتزان عملية ديناميـــــة، فـــلا يتوقف تبادل المكونات بين الأوليفين العالق فى وعاء الصهير والصهارة المحيطة به، والتى يوجد معها فى حالة اتزان، تماما، إنما يستمر هذا التبادل مع الإبقاء على تركيبهما فى حالـــة مستقرة. أما لو تعرض الكيان لارتفاع فى درجة حرارته إلى مستوى درجة انصهار بلورات الأوليفين فإن ذلك قد يقود إلى حدوث انتقال للمكونات عبر حدود الصنف بلورة ــ صهارة، وننتقل بذلك إلى حالة من حالات عدم الاتزان disequilibrium state. تقود حالات اختـــلال الاتزان عادة إلى حالات اتزان جديدة يتوقف عندها التغير فى التركيب الكيميائى.

ثابت الاتزان *Equilibrium constant*

سبق وأن وضحنا، أن التفاعلات الكيميائية قد تغير من اتجاهها وذلك تبعا للتغير فـــى طاقة الكيان الكلية. فتفاعل مادة جامدة مع محلول ما يمكن أن يسير فى اتجاه ذوبان المـــادة الجامدة فى المحلول كما يلى:

ص ← س

أو يحدث العكس، كما هو حال المحاليل المشبعة أو فوق المشبعة التى ينتج عنـــها ترســـيب لبعض من المواد الذائبة بها ويصبح سير التفاعل كما يلى:

ص → س

أما فى الحالة المتزنة فإن عملية الإذابة والترسيب تسير بنفس المعدل، أى إن كمية المـــواد الجامدة المستمرة فى الذوبان فى المحلول تتساوى مع كمية الأجزاء الدائمة الترســـب منـــه وتصبح بالتالى صيغة التفاعل كما يلى:

ص ←→ س

أى لا يحدث فى حالة الاتزان على مدى سريان التفاعل بين ص و س أى تغير فـــى كميــة المواد المكونة لطرفى المعادلة. ويعبر عن ذلك عادة بوساطة ثابت الاتزان الذى يرمز لـــه بالرمز K. فلو استعرضنا تفاعلا ما مثل:

$$A \quad + \quad B \quad \leftarrow \quad C \quad + \quad D$$

فإن ثابت الاتزان لهذا التفاعل يساوى:

$$K = a_C \times a_D / a_A \times a_B \qquad (8-3)$$

تعنى "a" نشاط activity المكون المعنى. وتمثل القيمة "K" قيمة ثابتة للتفاعل المطروح قيــد الدراسة فى درجة حرارة ثابتة. تحدد هذه القيمة مرحلة معينة من مسار التفاعل بين $A + B$ و $C + D$ التى يتوقف فيها التفاعل عندما يصل إلى حالة الاتزان. لو تعرض الكيان فى أحــد أطرافه لتغير فى أحد مكوناته، فإن هذا التغير تعاد معادلته باســتمرار التفــاعل فـــى أحــد الاتجاهين حتى الوصول إلى حالة اتزان جديدة. فلو قمنا مثلا بإضافة مكونات مـــن A إلـــى المحلول المتزن (أى زيادة a_A) لقاد هذا إلى تجدد التفاعل بين A و B الأمر الذى ينجم عنـــه انخفاض فى قيمة a_B (وذلك لاستهلاك الكمية المضافة من A) وزيادة فـــى a_C لتعـــــــود النسبـــــة $a_C \times a_D / a_A \times a_B$ إلى قيمتها السابقة قبل حدوث هذا التغير.

تتغير قيمة ثابت الاتزان K بتغير درجة حرارة التفاعل، فلو تعرض كيان متزن لتغير فى درجة حرارته، فإن ذلك غالبا ما يقود إلى إخلال بحالة الاتزان فى هذا الكيان وتغير قيمة ثابت الاتزان K فى اتجاه حالة الإنثالبية الأعلى. فتزيد ذوبانيــة الأملاح ($BaSO_4$, $NaCl$)، والتى تصبح قيم (ΔH) لها موجبة بارتفاع درجة الحرارة، (لأن تفاعلاتها مع المحاليل تكون مصحوبة دائما بامتصـــــــاص حرارى endothermic)، ويقود ذلك إلى ارتفاع فى قيمـــة ثابت الاتزان K. مثال آخر: أظهرت الدراسات على منطقة أتلانتس2 (Atlantis II) فى قــاع البحر الأحمر ثراء هذه المنطقة ببعض الخامات الكبريتيدية الاقتصادية التى يعود مصدرهـــا إلى مياه ساخنة (300–400 °م) منخفضة الحمضية قادمة من أسفل قاع البحر. حيث تقـــوم هذه المياه بترسيب مكوناتها من المواد الذائبة بمجرد ملامستها لمياه البحر الباردة وانخفــاض درجة حرارتها.

لا تنطبق هذه الظاهرة على كل المواد الجامدة القابلة للذوبان فى المحاليل، فهناك مواد جامدة تظهر ذوبانيتها علاقة عكسية مع درجة الحرارة، فنجد مثلا أن الأنهيدريت (كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$) والكالسيت (كربونات الكالسيوم $CaCO_3$) يترسبان من مياه البحر، الذائب مكوناتهما به، بارتفاع درجة الحرارة.

قاعدة الصنف Phase rule

تعالج قاعدة الصنف، التى قام جبس (Gibbs) بوضع أسسها عام 1875، عدد الأصناف الممكن وجودها إلى جانب بعضها البعض فى الكيانات المتزنة. وتتمثل هذه الدراسة فى تصميم وتفسير مخططات الصنف phase diagrams تبعا لمتغيرات variables من أهمها الحرارة، والضغط، وعدد المكونات المشاركة فى تركيب الأصناف. فلو رمزنا لعدد الأصناف فى كيان ما بالرمز O ولعدد المكونات بالرمز C فإن درجة الحرية degree of freedom (أى عدد المتغيرات حرة التغير والتى يخل تغيرها بحالة الاتزان) سوف تساوى:

$$O + F = C + 2$$

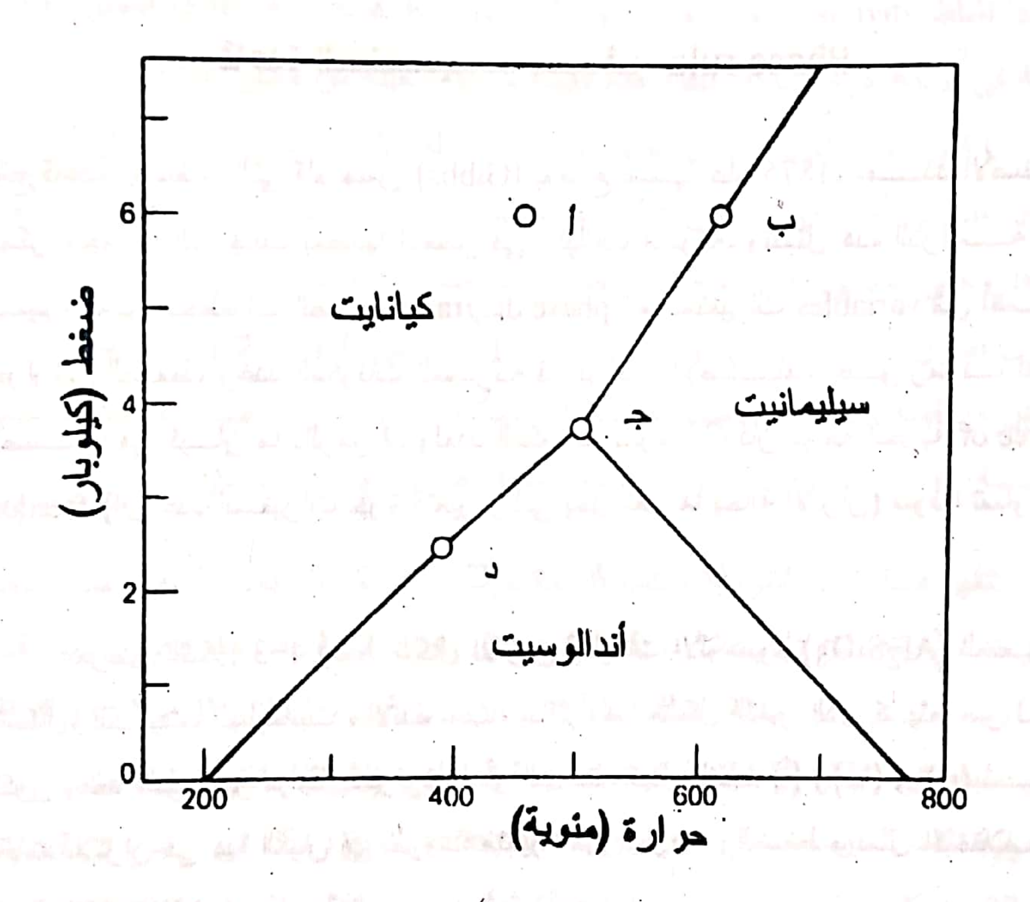
يعرض الشكل 3-4 أبسط أشكال الاتزان لسليكات الألومنيوم (Al_2SiO_5) المتعددة الأشكال، الكيانيت، السليمانيت والأندلوسيت. يناقش هذا الشكل التغير الذى قد يتعرض له متكون واحد فقط بتغير درجة الحرارة و/ أو الضغط. تمثل النقاط (أ) و(ب) و (ج) ثلاث حالات للاتزان فى هذا الكيان فى ظروف متغيرة من الحرارة والضغط ويتمثل الاختلاف بين هذه الحالات الثلاث فى طبيعة المجموعة المتزنة كما يلى:

- تقع الحالة الأولى والممثلة فى (أ) داخل حقل يسود فيه صنف واحد فقط هو الكيانيت المستقر فى ظروف من الحرارة T والضغط P محددة فى إطار هذا الحقل.
- أما الحالة الثانية والممثلة فى (ب) فتقع على حد الصنف بين الكيانيت والسليمانيت.

- فى حين تمثل (جـ) الحالة الثالثة التى يمكن أن توجد فيها الأشكال الثلاثة لسليكات الألومنيوم إلى جانب بعضها البعض فى اتزان تام. تسمى النقطة (جـ) النقطة الثلاثية triple point.

من الواضح أن تجمع الأشكال الثلاثة لسليكات الألومنيوم فى كيان ما لا يمكن أن يتم إلا فى حالة فيزيقية محددة ودقيقة. ويتضح ذلك جليا من عدد درجات الحرية، والتى تساوى صفرا حيث:

$$F = 1 + 2 - 3 = 0$$



شكل 3-4 العلاقة بين الأصناف المختلفة لمعادن سليكات الألومنيوم (Al_2SiO_5).
عن: جيل (Gill 1989)

وتعنى $F = 0$ أن الكيان، الذى يشمل ثلاثة أصناف وعدد المكونات به = 1 ، لا يتقبل أى تغيير فى حالته invariant. ويعنى هذا أنه ليس هناك أى مجال لتقبل الكيان لأى تغيير فى

حالته مع المحافظة على اتزانه. ويقود أى تغيير يمكن أن يتعرض له الكيان سواء فى درجات الحرارة أو الضغط أو المكونات إلى اختفاء واحد أو أكثر من الأصناف المتزنة. لذلك، فإنه من النادر جدا العثور على صخر يحتوى على الأشكال الثلاثة لسليكات الألومنيوم، وذلك لانحصار إمكانية وجودها على حالة محدودة جدا من الظروف الفيزيقية، الأمر الذى يندر توافره فى الطبيعة. ويعنى تجمع الأصناف الثلاثة فى صخر متحول مؤشرا يحدد بكل دقة الظروف الفيزيقية التى تم فيها تبلور مكونات الصخر من المعادن.

يعطى وجود صنفين فقط فى صخر ما، وليكن مثلا كيانيت وأندلوسيت (الحالة الممثلة فى (د) شكل 3–4) أو كيانيت وسليمانيت (الحالة الممثلة فى (ب) شكل 3–4) معلومات أقل دقة عن الظروف الفيزيقية التى تم فيها التبلور، حيث يشير هذا الوجود المزدوج إلى أن الحالة الفيزيقية التى تم فيها التبلور تقع فى مكان ما على طول حد الصنف بين الكيانيت والسليمانيت، لكن أين بالضبط فهذا ليس واضحا. وبإمكاننا التعرف على الحالة الفيزيقية الدقيقة لتبلور الصخر لو تمكنا من معرفة أحد إحداثيات (ب) (T أو P). تساوى درجة الحرية للحالة الممثلة فى (ب) واحد حيث:

$$F = 1 + 2 - 2 = 1$$

أى إن الكيان أحادى التغير univariant حيث إن عدد الأصناف = 2 (كيانيت + سليمانيت) وعدد المكونات = 1 (Al_2SiO_5). تعنى درجة حرية = 1 أن الكيان غير مقيد فى اتجاه واحد فقط ويحدد مساره حد الصنف الذى هو فى هذه الحالة الحد الفاصل بين الكيانيت والسليمانيت.

يقترح الاحتمال الممثل فى (أ) حالة يحتوى فيها الكيان على صنف واحد من الأشكال الثلاثة لسليكات الألومنيوم، وتساوى درجة الحرية لهذه الحالة 2 وذلك كما يلى:

$$F = 1 + 2 - 1 = 2$$

أى إن الكيان ثنائى التغير bivariant حيث إن عدد الأصناف هنا = 1 فقط (كيانيت) ويساوى عدد المكونات 1 (Al_2SiO_5)، وبالتالى يمكن أن تتغير قيم كل من (T و P) كل

على حدة دون الإخلال بحالة الاتزان. تعتبر هذه الحالة أقل الحالات فائدة فى تحديد الظروف الفيزيقية التى تبلور فيها الكيان لأنها لا تحد من تغير قيمة المتغيرات (T, P) فى اتجاه ما.

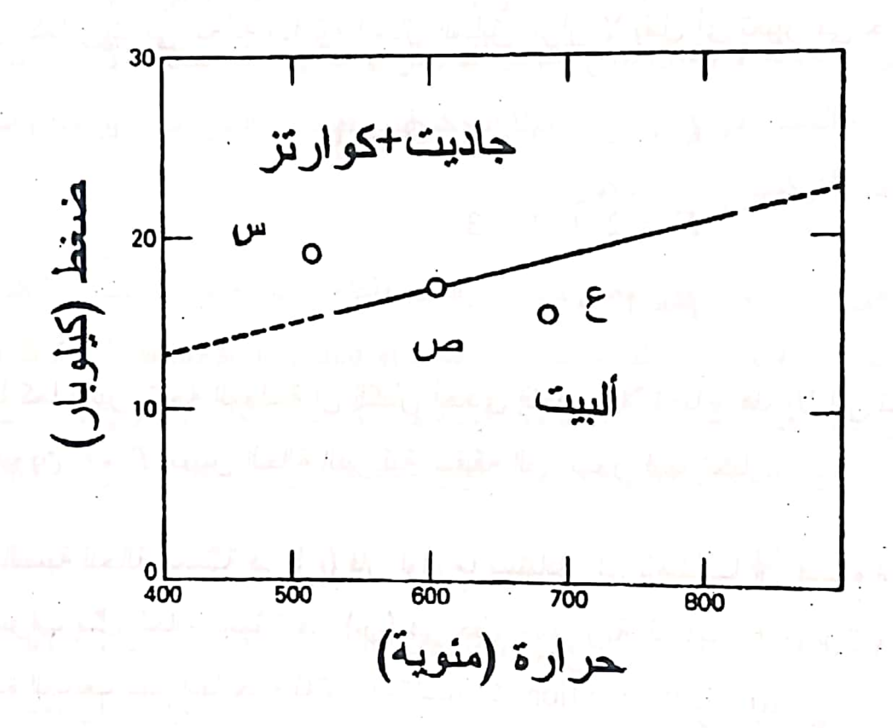
يتضح لنا مما سبق أن الحد الأقصى من الأصناف يمكن تحقيقه عندما تكون درجة الحرية فى أدنى مستوى لها، وذلك بتثبيت درجة الحرارة والضغط. ولا تزيد درجة الحرية للكيانات المتكونة من مكون واحد فقط عن 2 (الحالة (أ) بالشكل 3–4). أما بالنسبة للكيانات الأكثر تعقيدا، أى تلك التى تتكون فيها الأصناف من العديد من المكونات فإنها تتميز بقيم أعلى لدرجات الحرية. يتم تحديد عدد المكونات (C) من واقع تركيب الأصناف فى الكيان وكذلك من التفاعلات المتوقع حدوثها فيه. وتتطلب مناقشة الكيانات التى يدخل فى تركيب أصنافها أكثر من مكون واحد اختصار عدد المكونات إلى أقل عدد يمكن أن يعبر عن جميع التغيرات التى يحتمل أن تطرأ على تركيب جميع الأصناف. فعدد المكونات لكيان يشمل الأنهيدريت والجبس والماء هو اثنان فقط هما H_2O و $CaSO_4$. حيث بالإمكان التعبير عن تركيب الأصناف الثلاثة التى يتكون منها الكيان من واقع هذين المكونين.

تمثل أكاسيد السليكون والألومنيوم والبوتاسيوم وغيرها من العناصر الأخرى، التى تدخل بشكل رئيس فى تركيب الصخور النارية، المكونات المختارة لمناقشة اتزان مكونات الصخور النارية والمتحولة. فيحتوى صخر مثل النيفيلين سيانيت، الذى يتكون من نيفيلين وأورثوكلاز وألبيت و مسكوفيت وكورندوم، على خمسة مكونات هى: $H_2O, K_2O, Na_2O, Al_2O_3, SiO_2$، ويمكن احتساب نفس هذه المكونات لصخر آخر مثل النايس مثلا، الذى يتكون من كوارتز وأورثوكلاز وألبيت ومسكوفيت وكيانيت. وكمثال لكيان يتكون من أكثر من مكون واحد، نستعرض مخطط الصنف للجاديت والكوارتز والألبيت (شكل 3–5)، حيث يتكون كل من معدنى الجاديت (معدن من مجموعة البيروكسين يقع تركيبه بين النيفيلين والألبيت) والألبيت من سليكات الألومنيوم والصوديوم. هنا لا يمثل الخط الفاصل بين حقلى استقرارية الجاديت + كوارتز والألبيت حدا بين أشكال مختلفة لنفس المكون وإنما حدا يفصل بين حالة تفاعل أو اتزان لأصناف مختلفة التركيب حيث:

$$NaAlSi_2O_6 \quad + \quad SiO_2 \quad \leftarrow \quad NaAl\,Si_3O_8$$

جاديــــت كوارتز ألبيــــــت

لذا يطلق على هذا الحد حد التفاعل reaction boundary أو كذلك حد الاتزان equilibrium boundary. وهو يمثل عتبة الحرارة والضغط P-T threshold، والتـــى بتخطيـــها يحـــدث التفاعل، أو يسمى كذلك بالحد أحادى التغير الذى على امتداده تسود حالة الاتزان. ويمكـــن تمثيل جميع أصناف الكيان من واقع مكونين فقط هما $NaAlSi_2O_6$ و SiO_2 وبتطبيق قاعدة الصنف على الاحتمالات الثلاثة (س) و (ص) و(ع) اشكل 3-5) نتوصل إلى مـــا يـــلى:



شكل 3-5 منحنى الحرارة (*T*) والضغط (*P*) يبين حدود التفاعل المعينة معمليا (الخط المتصل) للتفاعل: جاديت (jadite) + كوارتز (quartz) ← ألبيت (albite).
عن: جيل (Gill 1989).

- تمثـــل الحالة (س) والتى تقع فى حقل استقرارية الجاديت + كوارتز حالة ذات متغـــيرين (bivariant) كمثال الحالة (أ) الذى سبق التعرف عليها فى شكل 3-4 ويعبر عنها كما يلى:

$$O = 2 \quad و \quad C = 2$$
$$2 - F = 2 + 2$$
$$F = 2$$

أى إن الكيان ثنائى التغير

- تمثل الحالة (ص) والتى تقع على حد الاتزان حد الكيان توجد فيها الأنواع الثلاثة من المعادن إلى جانب بعضها البعض فى حالة اتزان. وبتطبيق قاعدة الصنف على هذه الحالة نجد أنها تمثل حالة أحادية التغير تتجمع فيها الأصناف الثلاثة من المعادن المكونة للكيان وليس كما رأينا فى الحالة الثلاثية للمثال السابق اتزان لا يقبل أى تغيير فى حالته:

$$C = 2 \quad و \quad O = 1$$
$$F = 2 + 2 - 3$$
$$F = 1$$

وإنما كما تشير نتيجة المعادلة أن الكيان أحادى التغير. فلا نحتاج هنا إلا إلى تحديد أحد المتغيرين P و T لتعيين الحالة الفيزيقية الدقيقة التى تبلور فيها الكيان.

- بالنسبة للحالة الممثلة فى (ع) فإن أول ما سيتبادر إلى ذهننا أن هذه الحالة ثنائية المتغيرات مثل الحالة الممثلة فى (س) فى حقل استقرارية الجاديت + كوارتز، لكن بتطبيقنا لقاعدة الصنف نجد أنها حالة ثلاثية المتغيرات trivalent condition.

$$C = 2 \quad و \quad O = 1$$
$$F + 1 = 2 + 2$$
$$F = 3$$

أى إن الكيان ثلاثى المتغيرات، وهذا يعنى أن تعريف حالة لكيان ما ممثلة فى حقل استقرارية الألبيت يتطلب تحديد قيم ثلاثة متغيرات، منها متغيرا الحرارة والضغط، أما

المتغير الثالث فإنه يتمثل فى طبيعة نواتج تفاعل مكونات الكيان حيث يتكون الألبيت من تفاعل الكوارتز والجاديت كما يلى:

$$SiO_2 + NaAlSi_2O_6 \rightarrow NaAlSi_3O_8$$

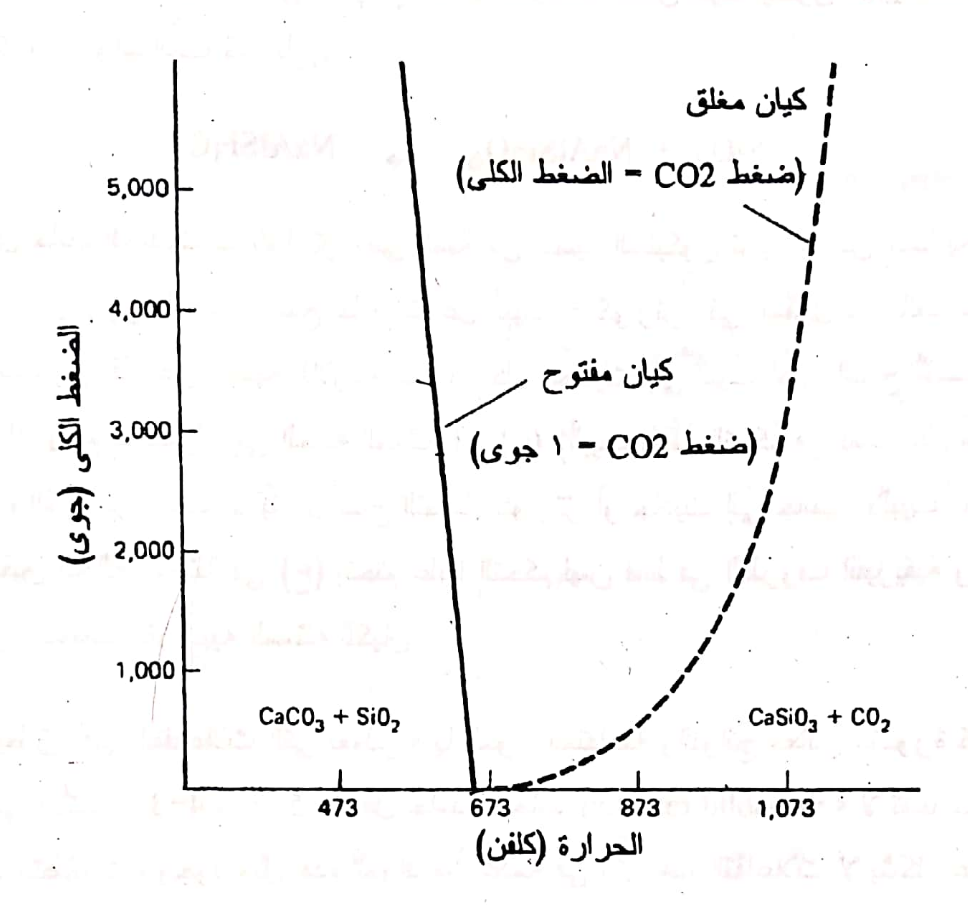
لو احتوى خليط الجاديت ـ كوارتز على كمية من أكسيد السليكون تزيد عن ما يحتاج الجاديت ليتحول إلى ألبيت لأصبح نتاج التفاعل ألبيت + كوارتز. فى المقابل لو كانت نسبة أكسيد السليكون تقل عن الكمية اللازمة لتحويل كل الجاديت إلى ألبيت لكان الناتج ألبيت + جاديت. إذا يلزم للوصول إلى الحالة الممثلة فى (ع) (ألبيت فقط) التحكم فى نسب كل من الجاديت والكوارتز بحيث لا يشمل نتاج التفاعل كوارتز أو جاديت إلى جانب الألبيت. بمعنى آخر لتحقيق الحالة الممثلة فى (ع) يتحتم علينا التحكم ليس فقط فى الظروف الفيزيقية وإنما كذلك فى الصفات التركيبية الممثلة للكيان.

يطلق على التفاعلات التى تعطى فيها المواد المتفاعلة والنواتج معادن متبلورة كتلك المبينة فى الأشكال 3–4 و 3–5 تفاعل جامد – جامد solid-solid reaction لا تشترك فيه أية مواد متطايرة. ووجود مثل هذه المواد من عدمه فى مثل هذه التفاعلات لا يشكل عاملا ماديا يؤثر على حالة الاتزان النهائية لمثل هذه الكيانات، وإنما ينحصر تأثيرها فى أنها قد تعجل من سير التفاعل فى اتجاه حالة الاتزان.

نتعرف فى الشكل 3–6 على نوع من التفاعلات الذى تسهم فيه المواد المتطايرة بدور جوهرى. يعرض هذا الشكل التفاعلات المحتملة بين الكالسيت والكوارتز فى ظروف متغيرة من الحرارة والضغط تتعرض أثناءه كربونات الكالسيوم لانتزاع لثانى أكسيد الكربون decarbonation فى درجات الحرارة العالية كما هو مبين فى معادلة التفاعل التالية:

$CaCO_3$ كالسيت + SiO_2 كوارتز → $CaSiO_3$ وللاستونيت + CO_2

فى مثل هذه التفاعلات نجد أن لضغط غاز ثانى أكسيد الكربون P_{CO_2} (vapor pressure = P_V) تأثيرا قويا وفعالا على اتجاه سير الاتزان فى الكيان فهو يشكل للكيانات المغلقة closed systems الضغط الكلى المؤثر على مسار التفاعل فى الكيان.



شكل 3–6 حد الصنف الذى يفصل حقل استقرارية الكوارتز إلى جانب الكالسيت عن حقل استقرارية الولاستونيت، وذلك تبعا لتغير درجة الحرارة T وضغط ثانى أكسيد الكربون P_{CO_2}.
معدل عن: كراوسكوف (Krauskopf 1979).

يساوى عدد الأصناف الممكن وجودها معا على طول حد الصنف (حد الاتزان) أربعة أصناف هى الكالسيت، الولاستونيت والكوارتز إضافة إلى ثانى أكسيد الكربون (الصنف الغازى) ويساوى عدد المكونات ثلاثة مكونات هى (CO_2، SiO_2 وCaO). بتطبيق قاعدة الصنف نجد أن درجة الحرية لكيان مثل هذا تساوى واحدا فقط وذلك كما يلى:

$$F = 3 + 2 - 4 = 1$$

أي إن الكيان أحادى التغير. ويعنى ذلك أنه بإمكاننا التحكم فى تغيير درجة الحرارة أو الضغط على طول حد التفاعل مع الإبقاء على الأصناف الأربعة إلى جانب بعضها البعض دون الإخلال بحالة الاتزان.

تجسد أمثلة الاتزان المبينة فى الأشكال 3-4، 3-5 و 3-6 أمثلة جيدة للطرق المستعملة لتصميم مخططات الصنف، حيث يتم تعريض الكيان المطروح على بساط البحث، والمعروفة مكوناته، لمستويات مختارة من الحرارة والضغط يصل من خلالها لحالات مختلفة من الاتزان يجرى توقيعها على رسوم بيانية، توضح حدود الأصناف.

هناك العديد من المتغيرات الأخرى غير درجات الحرارة والضغط التى يمكن أن تلعب دورا فى تحديد مسار حالات الاتزان. من هذه المتغيرات: النفاذية والجهد الكيميائى (أو النشاط).

مراجع الباب الثالث

Atkins, P.W. (1989) *Physical Chemistry*, 3rd ed. Oxford: Oxford University Press.

Cox, K.G., Bell, J.d. and Pankhurst, R.J. (1979) *The Interpretation of Igneous Rocks*. London: George Allen & Unwin.

Ernst, W.G. (1967) *Petrological Phase Equilibria,* San Francisco: W. H. Freeman.

Gill, R. (1989) *Chemical Fundamentals of Geology*. London: Unwin Hyman.

Krauskopf, K.B. (1979) *Introduction to Geochemistry*, 4th ed. International student ed. San Francisco: McGraw-Hill Kogakusha, ltd.

Powell, R. (1978) *Equilibrium Thermodynamics in Petrology: An Introduction.* London: Harper & Row.

Robie R. A. and Waldbaum, D. R. (1968) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 °K and one atmosphere pressure and at higher temperatures, *U. S. Geol. Survey Bull.*, 1592.

لاتنسي الدعاء والصلاه ع النبي ❤

الباب الرابـــع

كيميـــــــــاء البلَّورات

◆ طبيعة المواد الجامدة

*قوى الربط *أنصاف الأقطار

◆ البنية البلورية

*التشابه الشكلى *التعدد الشكلى *الإحلال الذرى و المحلول الجامد

تهتم دراسة كيمياء البلورات بالعلاقات بين هندسة بنائية المواد الجامدة وتركيبها الكيميائى. فى هذا الفصل سوف نتعامل مع معادن يتميز بعضها بعلاقة بلورية كيميائية بسيطة ومعادن أخرى تظهر علاقات أكثر تعقيدا. وبدراسة الخصائص الكيميائية والبلورية لهذه المعادن نستطيع تحديد الظروف التى تكونت فيها والعمليات التى ساعدت فى ذلك. ولقد ساعد استخدام الأشعة السينية فى تقدم مثل هذه الدراسات وحل الكثير من مشاكلها. فقد أمكن، عن طريق تفاعل البلورات مع هذه الأشعة، التوصل إلى التركيب الكيميائى والكيان البلورى للعديد من المعادن.

طبيعة المواد الجامدة

عندما نفكر فى المواد الجامدة فإن تفكيرنا عادة ما يستعرض بعض الخواص مثل الصلادة التى تميزها عن غيرها من المواد التى توجد على حالات أخرى، مثل المحاليل، والمواد المنصهرة، والغازات. لكن هناك تعريفاً أدق وأكثر منفعة من خاصية الصلادة، وهو أن المواد الجامدة هى مواد تظهر تناسقا بعيد المدى فى التنظيم الذرى والجزيئى. ويقال كذلك إنها توجد فى حالة متبلورة؛ فى حين تظهر المحاليل والمواد المنصهرة تناسقا قصير المدى (لا يشترك فيه إلا جزء بسيط من الذرات أو الجزيئات)، ولا تظهر المواد الغازية أى تناسق على الإطلاق. هناك بعض المواد الجامدة التى لا شكل لها (غير متبلورة) amorphous مثل الزجاج البركانى والأوبال opal. يعتبر هذا النوع من المواد الجامدة من الناحية الديناميكية الحرارية غير مستقر، ومن الممكن تحوله بمجرد تغير الظروف الفيزيقية المحيطة إلى حالة متبلورة (مستقرة).

يبدأ تكون البلورة عادة بنشأة نواة من نفس المادة أو بإضافة مواد إلى نواة غريبة، وعادة ما يحدث ذلك عندما تنخفض درجة حرارة المواد المنصهرة فى باطن الأرض، أو نتيجة لارتفاع تركيز المحاليل (مثل ترسب كربونات الكالسيوم من مياه البحر فوق المشبعة حول شذرات من الأصداف). تكون الأنوية فى بداية تكونها من الناحية الديناميكية الحرارية غير مستقرة، وتزداد استقراريتها بنموها المستمر، وذلك تبعا لعلاقات الطاقة حيث تتميز الأنوية الصغيرة الحجم بطاقة سطحية كبيرة، وبالتالى استقرارية أقل. تنخفض الطاقة السطحية للبلورات بزيادة النمو، الذى يتم بإضافة وحدات جديدة من نفس التركيب (من الصهارة المتبردة أو المحاليل فوق المشبعة) إلى النواة. قد يتعرض البعض من البلورات لحالات من التشوه إذا كانت المحاليل تحت مشبعة، ويزيد هذا التشوه بالنمو المستمر للبلورة.

تتكون البلورات، على اختلاف طرق نشأتها، من تنظيم داخلى لمكوناتها حيث تنتظم الذرات والجزيئات فى مستويات تبعا لنموذج تماثلى ينعكس على الشكل الخارجى. وبقياس المسافة بين هذه المستويات يمكن الوصول إلي حجم وشكل وحدة الخلية **unit cell** فى البلورة. ولقد أمكن ـــ بمساعدة الأشعة السينية، التى تمكنها طول موجة أشعتها من قياس المسافات المتناهية الصغر (حتى 10^{-10} سم)، والتى لا يمكن قياسها بالطرق المباشرة ـــ قياس هذه المسافات وبالتالى تحديد صفات المعادن.

قوى الربط

تعتمد القوى التى تعمل على تماسك ذرات المواد الجامدة ـــ وهى قوى كهربائية فى طبيعتها ـــ على بنيتها الإلكترونية، حيث تقوم إلكترونات الأغلفة الخارجية لهذه الذرات بمهمة الربط بينها. وهناك العديد من أنواع الروابط الشائعة فى المعادن، التى سوف نقوم فيما يلى باستعراضها، ومن أهمها وأكثرها شيوعا الرابطتين الأيونية والتساهمية.

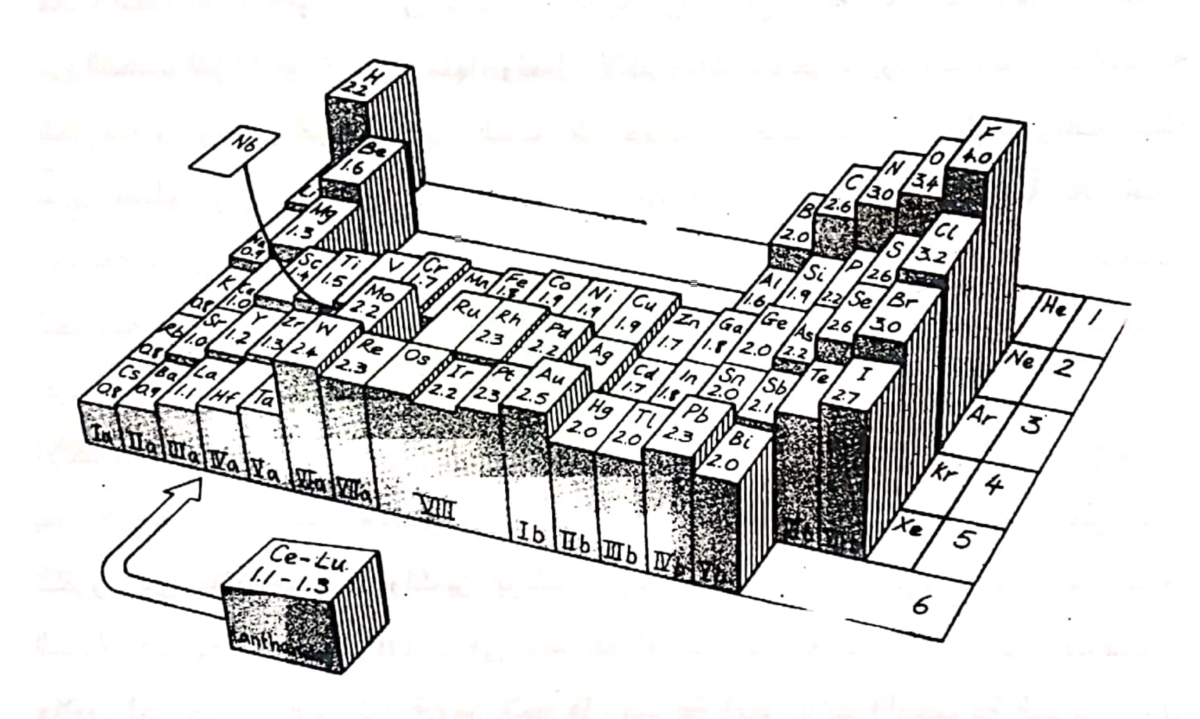
الرابطة الأيونية Ionic bond

الرابطة الأيونية هى الرابطة التى تنشأ عن تجاذب نوعين من الأيونات تختلف شحناتهما الكهربية، وذلك نتيجة لانتقال إلكترون أو أكثر من ذرة إلى أخرى. وتعرف الطاقة

اللازمة لانتزاع إلكترون ما، من أغلفة الذرة الخارجية بطاقة أو جهد التأين (انظر الباب الأول). ويزداد جهد التأين فى الجدول الدورى للعناصر من يسار الجدول إلى يمينه، حيث تتميز العناصر القلوية، التى توجد فى أقصى يسار الجدول، بأدنى جهد تأين. وتنتقل الإلكترونات المنفصلة من الغلاف الخارجى لذرة ما إلى ذرات لعناصر أخرى تميل إلى استيعابها. يطلق على خاصية ميل ذرةٍ ما لاستضافة إلكترونات فى أغلفتها الخارجية بالألفة الإلكترونية electron affinity. يعتمد مدى سهولة انتزاع إلكترونات أو إضافة إلكترونات من أو إلى ذرات عنصرٍ ما على عددٍ من العوامل، من أهمها حجم الذرة وكبر شحنة نواتها. فإذا كانت شحنة النواة عالية فإنه من السهل إضافة إلكترونات إلى أغلفة الذرة الخارجية، ولكن من الصعب انتزاع أى إلكترون منها. وتعمل الإلكترونات الموجودة بين إلكترونات الأغلفة الخارجية والنواة فى الذرات الكبيرة الحجم على حجب قوة جذب النواة لهذه الإلكترونات، لذا يسهل فصلها دون الحاجة إلى بذل طاقة عالية. بربط جهد التأين والألفة الإلكترونية للعناصر المختلفة نصل إلى مقياس لقدرة الذرة على اجتذاب إلكترونات وإضافتها إلى أغلفتها الخارجية. وتعرف هذه القدرة بالسالبية الكهربية electronegativity. تعبر السالبية الكهربية عن الطاقة الاستيعابية للذرة، فى الجزيئ أو البلورة، لإضافة إلكترونات إلى أغلفتها الإلكترونية، وتكون هذه الطاقة أدنى ما يمكن فى مجموعة العناصر القلوية (شكل 4-1) حيث يميل كل عنصر من هذه العناصر، كغيره من معظم عناصر الجذول الدورى، إلى التخلى عن إلكترون من غلافه الخارجى وتكوين أيونات موجبة الكهربية كاتيونات cations. العناصر السالبة الكهربية electronegative هى مجموعة العناصر التى يقترب عدد الإلكترونات فى غلافها الخارجى من العدد ثمانية ومن أشهرها مجموعة الهالوجينات (المجموعة السادسة). يبين شكل 4-1 التغير المنتظم للسالبية الكهربية فى الجدول الدورى الذى يتضح منه التزايد الشديد فى قيم السالبية الكهربية من اليسار إلى اليمين والمعتدل من الأسفل إلي الأعلى (تظهر العناصر فى وسط الجدول تزايدا من أعلى الجدول إلى أسفله) وكقاعدة عامة فإنه يمكن القول إن قيمة السالبية الكهربية للفلزات لا يمكن أن تزيد عن 2 فى حين تصل فى اللافلزات إلى أعلى من 2.5.

يمثل كلوريد الصوديوم (الهاليت) أحد المعادن التى تسود بين مكوناتها الرابطة الأيونية. حيث يتكون هذا المعدن من عنصرين يختلفان اختلافا ملحوظا فى سالبيتهما

الكهربية، وهذان العنصران هما الصوديوم (Na) والكلور (Cl). ففى حين تساوى السالبية الكهربية لعنصر الصوديوم 0.9، فهى تساوى لعنصر الكلور 3.2. يميل الصوديوم بسبب طاقة تأينه المنخفضة إلى فقدان إلكترون من غلافه الخارجي مكونا كاتيون الصوديوم (Na^+) فى حين يميل الكلور الذى ينتظم فى غلافه الخارجى سبعة إلكترونات إلى استضافة هذا الإلكترون مكونا أنيون الكلوريد (Cl^-) مكملا بذلك عدد الإلكترونات فى غلافه الخارجي إلى ثمانية إلكترونات. يحدث بعد ذلك تجاذب كهربى بين أيونى الصوديوم والكلوريد ينتج عنه نشوء رابطة قوية تسمى بالرابطة الأيونية.



شكل 4-1 نموذج لقيم السالبية الكهربية للعناصر (الرقم أسفل رمز العنصر مباشرة) حسب موقعها فى الجدول الدورى. تمثل الأرقام الرومانية أسفل الأعمدة أرقام المجموعات، والأرقام العربية (فى أقصى اليمين 6 - 1) الدورات. عن: جيل (Gill 1989).

تتميز المركبات المرتبطة بروابط أيونية ببعض الخواص العامة التى تميزها عن غيرها من المركبات المرتبطة بروابط أخرى نلخصها فيما يلى:

1- بما أن هذه المواد تتكون من أيونات موجبة وأخرى سالبة لذلك نجد أنها موصل جيد للتيار الكهربى وهى فى الحالة المنصهرة أو الذائبة وذلك لأن الأيونات فى هاتين الحالتين تكون حرة الحركة وتساعد على توصيل التيار الكهربى.

2- تتميز بدرجات انصهار وغليان مرتفعة.

3- تقبل الذوبان فى المذيبات ذات ثابت العزل dielectric constant العالى مثل الماء.

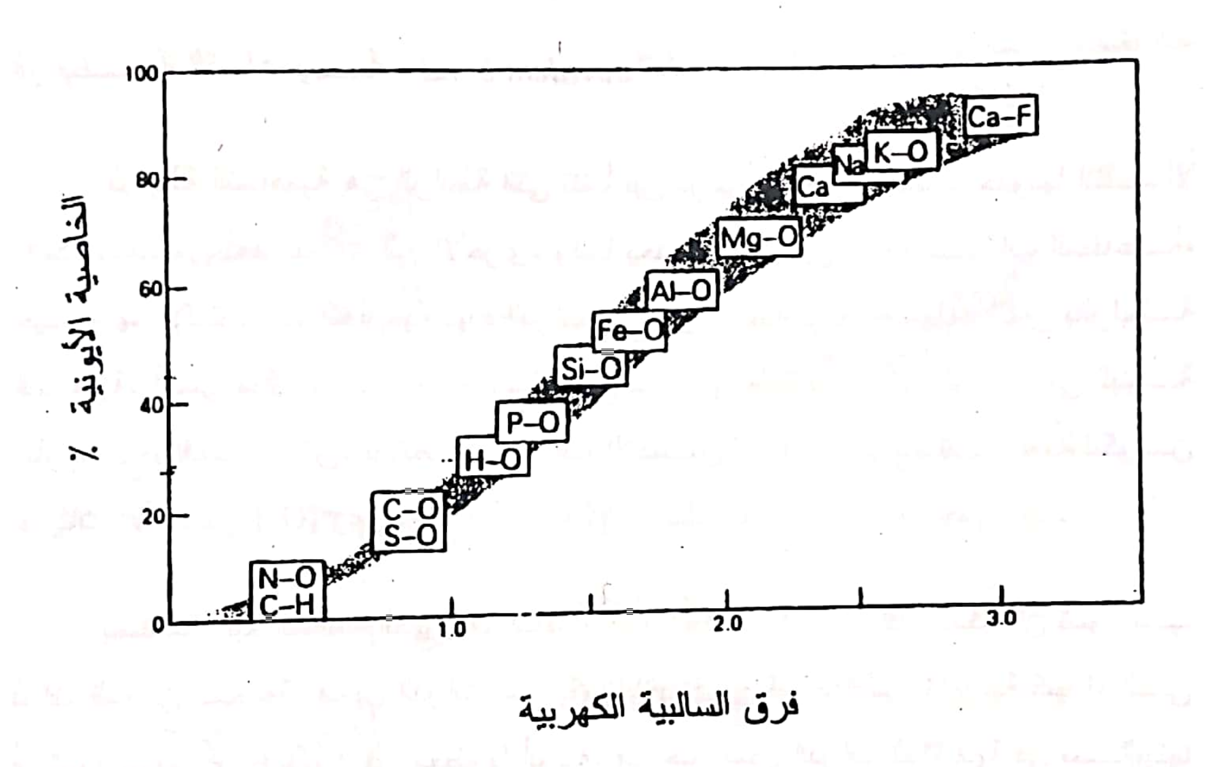
الرابطة التساهمية covalent bond

الرابطة التساهمية هى الرابطة التى تنشأ بين ذرتين، والتى لا يتطلب حدوثها انتقالاً للإلكترونات من أحد الذرات إلى الأخرى، وإنما يحدث تداخل بين أغلفة الذرات المتفاعلة، حيث تسهم الإلكترونات الخارجية لهذه الذرات فى خلق رابطة قوية بينها تسمى بالرابطة التساهمية. أحسن مثال لمركب يرتبط بهذا النوع من الروابط اتحاد ذرات الكربون فى البنية البلورية للجرافيت والماس. ترتبط كذلك ذرات الأكسجين والكلور بروابط تساهمية لتكوين جزيئات الأكسجين (O_2) وجزيئات الكلور(Cl_2)، وهناك العديد من الأمثلة على ذلك.

باستعمال قيم السالبية الكهربية، نستطيع التنبؤ بنوعية الرابطة التى يمكن أن تسود بين ذرات المعادن المختلفة. فتميل الذرات التى يكون الفرق بين قيم سالبيتها الكهربية كبيراً، إلى أن تسود بينهم روابط تكون فى معظمها أيونية، فى حين تميل الذرات المتشابهة فى سالبيتها الكهربية إلى الارتباط بروابط تكون فى معظمها تساهمية (شكل 4-2)، أما لو كان الفرق فى السالبية الكهربية ليس كافيا لخلق رابطة أيونية بحتة؛ فإن الرابطة يمكن أن تشمل النوعين معاً وتكون جزئيا أيونية وجزئيا تساهمية. نجد فى هذا النوع من الروابط أن إلكترونات العنصر ذى السالبية الكهربية الأقل مزحزحة ناحية الذرة ذات السالبية الكهربية الأعلى، ولكنها تبقى فى نفس الوقت ملامسة لكلا الذرتين، لذلك نجد أن الذرة المزاحة ناحيتها الإلكترونات أكثر سالبية فى أحد أطرافها من الطرف الآخر. ويعتبر الماء أحسن مثال لذلك حيث تساوى السالبية الكهربية للأكسجين 3.4 وتساوي للهيدروجين 2.2، أى إن هناك فرقاً بينهما يساوى 1.2، هنا لا تسمح ذرات الهيدروجين بانتقال إلكترونها الوحيد، الموجود فى غلافها الخارجى. لذلك، نجد أن ذرات الأكسجين تعمل على استقطاب ذرات الهيدروجين وحيدة

الإلكترون إلى أحد أطرافها وتنشأ بينهما رابطة قوية تجمع بين خاصتى الرابطة الأيونية والتساهمية معاً، وتشكل الرابطة الأيونية حوالى 28% فقط من مجموع الروابط.

تشكل الرابطة بين الأكسجين والسليكون أهمية خاصة فى جيوكيمياء المعادن والصخور. تجمع هذه الرابطة بين النوعين من الروابط، حيث يسهم كل منهما بنسب متساوية تقريبا (تشكل الرابطة الأيونية > 40%).



شكل 4–2 العلاقة بين النسبة المئوية للخاصية الأيونية والفرق فى السالبية الكهربية لبعض المركبات. عن: جيل(Gill 1989).

من العناصر الأخرى المهمة التى تدخل ــ إلي جانب السليكون ــ فى تكوين المعادن السليكاتية الألومنيوم، المغنسيوم، الكالسيوم، الصوديوم والبوتاسيوم. تشكل الرابطة الأيونية حوالى 60 % من الروابط بين الألومنيوم والأكسجين و65% بين المغنسيوم والأكسجين و 75% بين الأكسجين وكل من الصوديوم والبوتاسيوم (شكل4–2). من ذلك يتضح لنا أن حوالى 60% من مجموع الروابط السائدة فى المعادن السليكاتية أيونية فى طبيعتها، وتشكل الرابطة التساهمية الــ 40% المتبقية. ولهذا، نجد أن المعادن السليكاتية تجمع بين خواص المركبات الأيونية والتساهمية معاً، فهى تتميز بدرجات انصهار وغليان مرتفعة، وهذه صفة

من صفات المركبات الأيونية، ومن ناحية أخرى فهى لا تذوب، بسهولة، فى المذيبات ذات ثابت العزل العالى، وعندما تنصهر لا توصل التيار الكهربى، وهذه خاصة تتميز بها المركبات التساهمية.

يعطى معدن الكالسيت ($CaCO_3$) أحد الأمثلة المهمة للمعادن التى ترتبط بالنوعين معا. فالرابطة بين الكالسيوم وأكسجين جزىء الكربونات (CO_3^{2-}) هى أساسا أيونية، فى حين تسود بين الكربون والأكسجين الرابطة التساهمية. ويتضح لنا ذلك جليا عندما يتعرض معدن الكالسيت للذوبان فى المذيبات ذات ثابت العزل العالى (الماء)، حيث تتحطم الرابطة بين كاتيون الكالسيوم وأكسجين أنيون الكربونات، فى حين لا تتأثر الرابطة بين الكربون والأكسجين بسبب طبيعتها التساهمية. من ناحية أخرى لو تعرض معدن الكالسيت للتسخين حتى درجات حرارة عالية (900°م) فإن رابطة الكربونات تبدأ فى التحطم وينتج عن ذلك غاز ثانى أكسيد الكربون.

رابطة فان دير فال van der Waals bond

رابطة فان دير فال نوع خاص من الرابطة الأيونية. فتتم الرابطة الأيونية، كما سبق أن ذكرنا، بين أيونات مشحونة شحنات متضادة تربطها بعضها ببعض الجاذبية الكهربية. وتتم رابطة فان دير فال بين جزيئات متعادلة كهربيا. ولكن بالرغم من هذا التعادل الكهربى، فإن تكوينها يجعلها سالبة الكهربية فى أحد أطرافها وموجبة الشحنة فى الطرف الآخر. وغالبا ما يوجد مثل هذا النوع من الروابط إلي جانب الروابط التساهمية، كما هو الحال فى معدن الجرافيت الذى ترتبط فيه ذرات الكربون بروابط تساهمية مكونة صفائح رقيقة تحمل شحنات ضعيفة على أسطحها الخارجية تعمل على ربط هذه الصفائح بعضها ببعض برابطة شبه أيونية تسمى رابطة فان دير فال. ونظرا لضعف هذه الرابطة، فإنه من السهل فصل صفائح الجرافيت عن بعضها البعض، حيث تقدر قوة الربط لهذا النوع من الروابط بحوالى 0.01 من قوة الرابطة الأيونية أو التساهمية. ويعد هذا النوع من الروابط المسؤول عن تماسك ذرات الغازات الخاملة عند تكثفها وتحولها فى درجات الحرارة المنخفضة إلى الحالة الجامدة.

الرابطـــــــــة الفلزيــــــــــة Metallic bond

يظهر هذا النوع من الروابط بين الفلزات وفى بعض السبائك الفلزية. تعـــد الرابطـــة الفلزية نوعاً خاصاً من الرابطة التساهمية. فكل ذرة تشـــارك الـــذرات المجـــاورة لـــها فـــى إلكتروناتها، حيث تترك إلكترونات الأغلفة الخارجية للذرات أماكنها وتصبح حـــرة الحركـــة؛ يمكن تصور الذرات بعد ذلك كأيونات موجبة الشحنة مغمورة فى بحر من الإلكترونات.

وفى حالة مشاركة أكثر من نوع واحد من الذرات وظهور أنواع متعددة من الروابـط، تساهمية و/أو أيونية إلى جانب الرابطة الفلزية، فإن الإلكترونات لن يكـــون لديـــها الحريـــة الكاملة فى التحرك، وإنما يصبح تحركها محدودا.

ترتبط المعادن الكبريتيدية بروابط تميل لأن تكـــون خليطـــاً مـــن الروابـــط الأيونيـــة والتساهمية والفلزية. فتسود الرابطة الفلزية بين ذرات الفلزات، فى حين تكون الرابطـــة بيـــن الفلز والكبريت أيونية، وتساهمية وبين ذرات الكبريت.

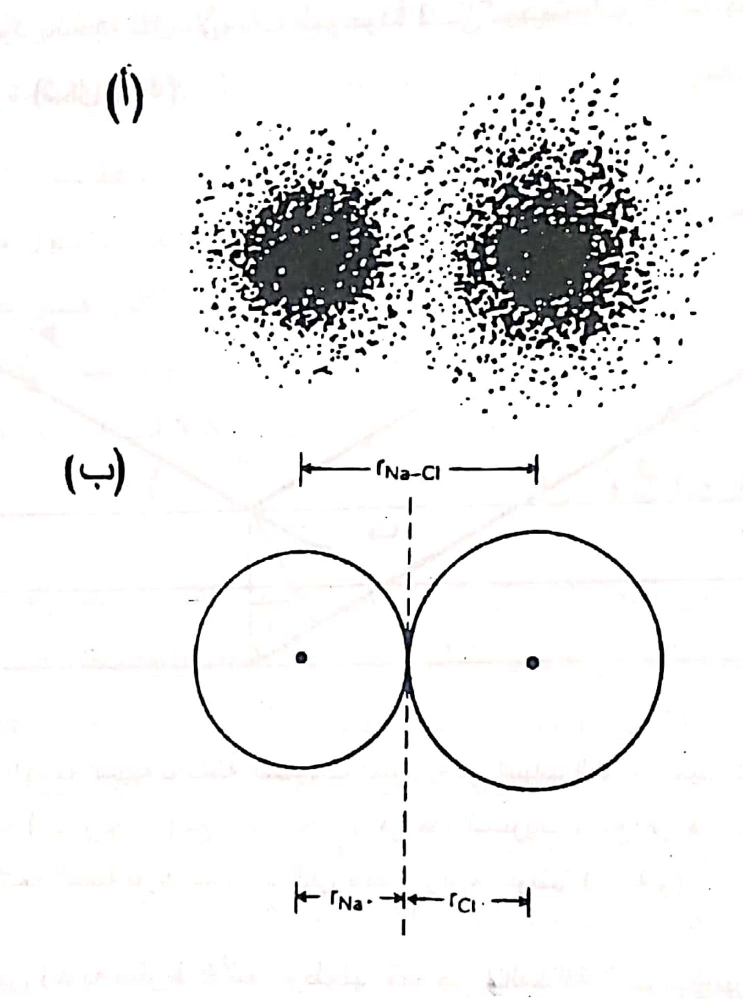
يطلق على المركبات التي ترتبط بأكثر من نوع واحد من الروابط بالمركبـــات غـــير متجانسة الروابط hetrodesmic، وتلك التى يسود فيها نوع واحد من الروابـــط بالمركبـــات متجانسة الروابط homodesmic. تتحدد الخواص الفيزيقية للمركبات غير متجانسة الروابـــط مثل الصلادة وقوة التحمل الميكانيكى ودرجة الانصهار بوساطة الرابطة الضعيفة، وذلك لأنها تكون أول الروابط تأثرا بالقوى الخارجية.

أنصاف الأقطـــــــــار

لشرح تنظيم الذرات فى الأنسجة البلورية للمعادن، فإنه يجب أولا التعرف عن قـــرب على الأحجام النسبية للذرات المشاركة فى تكوين هذه الأنسجة والعوامل التى تؤثر على هـــذه الأحجام.

يرتبط حجم الذرة لأى عنصر ببنيته الإلكترونية. ولا يمكن عمليا تحديد طول نصـــف القطر لعنصر ما وهو فى الحالة الذرية. ويرجع ذلك إلى الحدود غير الواضحة المعالم للـــذرة

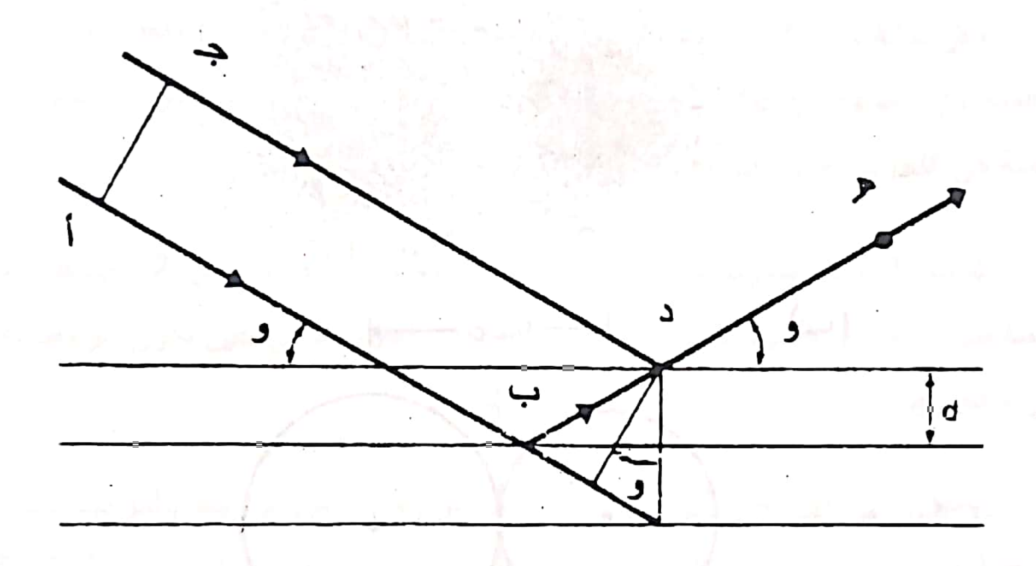
(شكل 4-3أ)، حيث يصعب وضع تعريف دقيق لنصف القطر. غير أنه أمكن، ولحسن الحظ، استنتاج أنصاف الأقطار النسبية من قياس طول الرابطة bond length لأى أيونين متحدين أيونيا. فلو حدث وأن تلاقى أيونان مختلفا الشحنة ونشأت بينهما رابطة أيونية، فإن المسافة من مركز أحدهما إلى مركز الأيون الآخر تسمى بطول الرابطة (شكل 4-3ب). فيمكن



شكل 4-3 طول الرابطة Cl–Na وأنصاف الأقطار الأيونية لكل من الصوديوم والكلور. يلاحظ من الشكل: - الانتشار غير المنتظم للإلكترونات الخارجية لأيونى الصوديوم والكلور.
- الغلاف الخارجي التقريبى للأيونين المشار إليهما وطريقة اتصالهما وطول الرابطة بينهما. عن: جيل (Gill 1989)

تصوز الأيوناتِ المرتبطة أيونيا فى أشكال بيضية تتلامس أغلفة إلكتروناتها الخارجية بعض الشىء، وتنتظم مع بعضها البعض بحيث تصبح قوى الربط بينها متعادلة تماما مع قوى التنافر بين أنويتها الموجبة الشحنة. ولقد أمكن قياس طول الرابطة هذا بكل دقة بوساطة

الأشعة السينية. تتعرض الأشعة السينية، لو وضع فى مسارها بلورة ما، للحيود diffraction، وذلك نتيجة لتفاعلها مع أغلفة الإلكترونات المتعددة للعناصر الداخلة فى تكوين هذه البلـــورة. يتجمع بعض هذه الأشعة ثانية، فى تداخل بنــائى constructive interference، فـــى شـــكل حزمة أشعة منعطفة أو محادة تترك البلورة بزاوية مساوية لنفس زاوية سقوطها على السطح. يحدث هذا الحيود بالنسبة لكل الأيونات الموجودة فـــى مســـتويات الشـــبكية lattice planes المتوازية للبلورة (شكل 4-4).



شكل 4-4 حيود الأشعة السينية بوساطة المستويات المتوازية فى البنيات البلورية، حيث تتفاعل الأشعة السينية الساقطة (أ ب و جـــ د) مع ذرات العناصر فى هذه المستويات وينتج عن هذا التفاعل انطلاق حزمة من الأشعة السينية تاركة مستويات البلورة بنفس زاوية سقوطها (زاوية و).

وهناك علاقة بين زاوية سقوط الأشعة وطولها الموجى والمسافة العمودية بين المستويات (d) تعرف بقانون براج (Bragg's law) كما يلى :

$$n \quad = 2d \sin\theta$$

حيث: n = عدد صحيح. = الطول الموجى للأشعة الساقطة.

= زاوية سقوط الأشعة. d = طول الرابطة.

وباستعمال هذه العلاقة أمكن حساب المسافة (d) بين مستويين من مستويات الشـــبكية، التـــى تمثل طول الرابطة أو مجموع نصفى قطرى الأيونين المتحدين مثل Na-F أو Na-Cl، حيث

يوجد كل من الصوديوم والكلور أو الصوديوم والفلور فى مستوى من مستويات الشبكية يلامس كل منهما الآخر. لا نستطيع بوساطة هذه المحصلة تحديد نصف قطر أى من الذرتين المتحدتين، إلا إذا كانتا لنفس العنصر. فوجد مثلا أن طول الرابطة بين ذرات الكربون فى بلورات الماس يساوى 1.54 أنجستروم (1 أنجستروم ( ) = 10^{-8} سم). لذلك، فإنه يمكن القول إن نصف قطر الكربون يساوى 0,77 أنجستروم. يسمى نصف قطر الكربون هذا بنصف القطر التساهمى، وذلك لأنه قيس فى مركبات ترتبط بروابط تساهمية.

تختلف أنصاف أقطار الذرة الواحدة باختلاف نوعية الرابطة، فطول الرابطة بين ذرتين من نوع واحد، تربطهما روابط مثل رابطة فان دير فال فقط، أطول من مجموع نصفى القطرين التساهميين لهما. فنصف القطر التساهمى لذرات الكلور فى جزيئاته Cl_2، المرتبطة بروابط تساهمية يساوى 0,99 أنجستروم، فى حين تساوى المسافة بين ذرتى الكلور المتجاورتين، والمرتبطتين برابطة فان دير فال تقريبا 3.6 أنجستروم، وهى أكبر من ضعف (نصف قطرهما التساهمى).

هناك العديد من المحاولات التى تمت لقياس أنصاف أقطار بعض العناصر. ومن أوائل هذه المحاولات تلك التى قام بها العالم وساستجيرنا (Wasastjerna) عام 1923، الذى قام بتحديد طول الرابطة بين الأيونات بوساطة الانكسارات الجزيئية molar refractivities للأملاح المتأينة فى المحاليل، وذلك بافتراض تناسب الانكسارات الجزيئية مع الأحجام الأيونية، واستطاع عن طريق ذلك تعيين أنصاف أقطار كل من أيونات الأكسجين والفلور (F = 1.32 ; O = 1.33). وفى عام 1962 قام جولدشميدت (Goldschmidt) باستخدام هذه المحصلة فى تعيين أنصاف الأقطار الأيونية للعناصر الأخرى. وفى عام 1972 اقترح باولنج (Pauling) حساب أنصاف الأقطار الأيونية باستعمال العلاقة بين الانتشار الشعاعى radial distribution للإلكترونات الخارجية، والذى يتناسب عكسيا مع الشحنة النووية الفعالة effective nuclear charge التى تؤثر على هذا الانتشار، واستعمل كذلك معاملاً آخر هو ثابت الحجب screening constant (أى درجة حجب الإلكترونات الداخلية لقوة الجذب التى تمارسها النواة على الإلكترونات المنتظمة فى أغلفة الإلكترونات المختلفة)، وقام بتطبيق ذلك على فلوريد الصوديوم (NaF) (طول الرابطة 2.31 أنجستروم) وتوصل إلى قيمة لنصف قطر الصوديوم تساوى 0.95 أنجستروم ولنصف قطر الفلور تساوى 1.36 أنجستروم.

تلت هذه الدراسات العديد من المحاولات التى قادت إلى نتائج أكثر دقة لأنصاف الأقطار الأيونية. وهناك قائمتان حديثتان لأنصاف الأقطار الأيونية قام بإعدادها كل من شانون Shannon و بريويت Prewitt عامى 1969 و1970 على التوالى و ويتيكار Whittaker و مونتوس Muntus عام 1970 [فى Mason & Moore, 1982]. اعتمد كل من شانون و بريويت فى حساباتهما لأنصاف الأقطار على أطوال الرابطة المقاسة للأكاسيد والفلوريدات، إضافة إلى العلاقة بين حجم الأيونات وحجم وحدة الخلية فى الأكاسيد والفلوريدات، مع مراعاة حالة الإلكترون المغزلى للعناصر الانتقالية، والأعداد التناسقية للكاتيونات والأنيونات، التى لم تراع فى حسابات أنصاف الأقطار السابقة. اقترح كل من شانون و بريويت قيمتين مختلفتين لأنصاف الأقطار أحدهما IR (أى قيم أنصاف الأقطار الأيونية ionic radius)، التى تعتمد على افتراض أن نصف القطر الأيونى للأكسجين يساوى 1.4 أنجستروم (تناسق سداسى)، والآخر CR (أى قيم أنصاف الأقطار البلورية crystal radius values)، بافتراض نصف قطر للفلور يساوى 1.19 أنجستروم. هذا ويعرض الجدول 4-1 أنصاف الأقطار المتداولة حاليا.

من نظرة سريعة على الجدول المشار إليه، يتضح لنا أن هناك اختلافات فى أنصاف الأقطار بالنسبة للعنصر الواحد وذلك باختلاف نوعية الرابطة والأعداد التناسقية. فعلى سبيل المثال، يساوى نصف قطر الألومنيوم فى الحالة الذرية 1.43 أنجستروم والمرتبط تساهميا 1.26 أنجستروم، فى حين يساوى نصف قطره الأيونى 0.47 - 0.61 أنجستروم وذلك تبعا لعدد التناسق الذى يوجد فيه، وهذا هو المتوقع حيث تفقد ذرة الألومنيوم أثناء الانتقال إلى الحالة الأيونية ثلاثة إلكترونات من الغلاف الخارجى، الأمر الذى يقود إلى زيادة قوى جذب النواة على الإلكترونات المتبقية، وبالتالى الانكماش الواضح فى الحجم. للأسباب ذاتها، نجد أن نصف القطر الأيونى للحديد الثلاثى التكافؤ (Fe^{3+})، الذى يتخلى عن ثلاثة إلكترونات، أصغر من نصف قطر الشكل الثنائى التكافؤ(Fe^{2+})، الذى يفقد إلكترونين فقط (أنظر جدول 4-1).

يمثل عدد التناسق أحد العوامل المهمة التى تؤثر على قيم أنصاف الأقطار الأيونية. ويفهم تحت عدد التناسق لعنصر ما أنه عدد الأيونات التى تحيط بأى كاتيون مركزى، حيث

جدول 4-1 أنصاف الأقطار الأيونية، التساهمية (ت) والفلزية (ف) لبعض العناصر المختارة.

ذرات أيونات	عدد التناسق	نصف القطر A	ذرات أيونات	عدد التناسق	نصف القطر A	ذرات أيونات	عدد التناسق	نصف القطر A
Ag^{+}	6	1.23	Ga^{3+}	4	0.55	S	4	1.04
Al	12	1.43 ف	Gd^{3+}	6	1.02	S^{2-}	6	1.72
Al	4	1.26 ت	Ge^{4+}	4	0.48	S^{6+}	4	0.20
Al^{3+}	4	0.47	Hf^{4+}	8	0.91	Sb^{5+}	6	0.69
Al^{3+}	6	0.61	Hg^{2+}	6	1.10	Sc^{3+}	6	0.83
As^{5+}	6	0.58	Ho^{3+}	6	0.98	Se^{2-}	4	1.88
Au^{3+}	4	0.78	In^{3+}	6	0.88	Se^{6+}	4	0.37
B^{3+}	4	0.20	K^{+}	8	1.59	Si^{4+}	4	0.34
Ba^{2+}	8	1.50	K^{+}	12	1.68	Si^{4+}	6	0.48
Be^{2+}	4	0.35	La^{3+}	6	1.13	Sm^{3+}	6	1.04
Bi^{3+}	6	1.10	Li^{+}	6	0.82	Sn^{4+}	6	0.77
C	4	0.77 ت	Lu^{3+}	6	0.94	Sr^{2+}	8	1.33
Ca^{2+}	6	1.08	Mg^{2+}	6	0.80	Ta^{5+}	6	0.72
Ca^{2+}	8	1.20	Mn^{2+}	6	LS 0.75	Tb^{3+}	6	1.00
Cd^{2+}	6	1.03	Mn^{2+}	6	HS 0.91	Th^{4+}	8	1.12
Ce^{3+}	6	1.09	Mn^{3+}	6	LS 0.66	Ti^{3+}	6	0.75
Cl	4	0.99 ت	Mn^{3+}	6	HS 0.73	Ti^{4+}	6	0.69
Cl^{-}	6	1.72	Mn^{4+}	6	0.62	Tl^{3+}	6	0.97
Co^{2+}	6	LS 0.73	Na^{+}	6	1.10	Tm^{3+}	6	0.96
Co^{2+}	6	HS 0.83	Na^{+}	8	1.24	U^{4+}	8	1.08
Cr^{3+}	6	0.70	Nb^{5+}	6	0.72	U^{6+}	6	0.81
Cs^{+}	12	1.96	Nd^{3+}	6	1.06	V^{2+}	6	0.87
Cu	12	1.28 ف	Ni^{+}	6	0.77	V^{3+}	6	0.72
Cu^{+}	4	0.54	O	4	0.73	V^{4+}	6	0.67
Cu^{2+}	6	0.81	O^{2-}	4	1.30	V^{5+}	6	0.72
Er^{3+}	6	0.97	O^{2-}	6	1.32	W^{4+}	6	0.73
Eu^{3+}	6	1.03	O^{2-}	8	1.34	W^{6+}	6	0.68
F	4	1.23	P^{5+}	4	0.25	Y^{3+}	8	1.10

Fe	12	1.26 ف	Pb	12	1.75	Yb^{3+}	6	0.95
Fe^{2+}	4	HS 0.71	Pb^{2+}	8	1.37	Zn	12	1.39 ف
Fe^{2+}	6	LS 0.69	Pm^{3+}	6	1.04	Zn	4	1.31 ت
Fe^{2+}	6	HS 0.86	Pr^{3+}	6	1.08	Zn^{2+}	4	0.68
Fe^{3+}	4	HS 0.57	Rb^{+}	8	1.68	Zn^{2+}	6	0.83
Fe^{3+}	6	LS 0.63	Rb^{+}	12	1.81	Zr^{4+}	8	0.92
Fe^{3+}	6	HS 0.73	Re^{4+}	6	0.71			

المصادر: أنصاف الأقطار التساهمية (ت) والفلزية (ف) عن: زدانوف (Zhdanov 1965)، أنصاف الأقطار الأيونية عن: ويتاكر ومونتس (Whittaker and Muntus 1970) [HS – high-spin state حالة الدوران "المغزلى" العالية]، [LS – low-spin state حالة الدوران المغزلى المنخفضة].

يتسبب التفاعل المتبادل بين إلكترونات الكاتيون المركزى وأنوية الأيونات المحيطة إلى تغيير الحجم الفعال للكاتيون، وكلما زاد عدد الأيونات المحيطة (أى كلما زاد عدد التناسق) زاد نصف قطره الفعال، ويعود ذلك إلى قوة الجذب التى تمارسها أنوية هذه الأيونات على الإلكترونات الخارجية للكاتيون المركزى، وكلما زاد عدد هذه الأيونات زادت قوى الجذب المؤثرة على الكاتيون، وبالتالى كبر نصف قطره الفعال.

هناك عامل آخر يؤثر على قيم أنصاف الأقطار لبعض العناصر الفلزية الانتقالية transition metals وهو حالة الدوران "المغزلى" للإلكترونات electron-spin state خاصة لإلكترونات المدار (d) الخارجية. فقد لوحظ أن إلكترونات المدار (d) لهذه العناصر تنقسم فى بعض الحالات إلى مجموعتين تختلف فى طاقتها الكامنة. هذه الحالات هى حالة الدوران "المغزلى" العالية high-spin state (HS)، وهى الحالة التى يكون فيها الفرق بين طاقتى المجموعتين صغيرًا، وحالة الدوران "المغزلى" المنخفضة low-spin state (LS) وهى التى تمثل الحالة التى يكون فيها الفرق بين طاقتى المجموعتين كبيرًا، ويكون كل مدار، فى حالة الدوران "المغزلى" العالية، نصف مشغول (لا يحتوى إلا على إلكترون واحد) قبل أن يشغل تماما، أما فى حالة الدوران "المغزلى" المنخفضة فإن الفرق بين طاقتى المجموعتين يتسبب فى إشغال مدار المجموعة المنخفضة تماما قبل دخول أى إلكترون إلي مدارات المجموعة ذات الطاقة العالية. ولقد سبق أن أشار كل من شانون وبريويت عام 1969 إلى أن أنصاف أقطار الفلزات الانتقالية تكون أكبر فى حالة الدوران "المغزلى" العالى (جدول4-1). وتعتمد

الحالة التى يمكن أن تصل إليها الأيونات فى أى نسيج بلورى على نـــوع وعـــدد الأيونـــات المجاورة.

البنيـــــة البلّورية

تمثل البنية البلورية لأى مادة جامدة الوضع النســبى لمكوناتـــها (ذرات ، أيونـــات أو جزيئات) ويحددها عدد من العوامل مثل الحجم النسبى (أنصاف الأقطار) والتواجد النســـبى للمكونات (الممثلة في الصيغة الكيميائية) وكذلك الطبيعة الكيميائية (فلزات، هاليدات، أكاســيد أو سليكات) إضافة إلى نوعية الرابطة (أيونيـــة، تساهميـــة أو فلـــزية). ولقد جرى تصنيف البنيات البلورية للمعادن تبعا لهذه العوامل. هناك العديد من الدراسات التى أجريـــت والتـــى تعطى شرحا مفصلا عن البنيات البلورية المتنوعة، ومن هذه الدراسات، تلك التى قام بها كـــل من إيفانز Evans عـــام 1964 و فايـــف Fyfe عـــام 1964 و دير، هـــاوى و زوسمــــان Deer, Howie & Zussman بين 1962-1963 وغيرهم.

فيما يلى، سوف نتعرف على بعض البنيات البلورية الأكثر انتشـــارا مّركزيـــن علـــى العلاقة بين البنية والتركيب الكيميائى، حيث يتميز العديد من المعادن ببنيات بســـيطة أساســـا ذات روابط أيونية، كما أن هناك بعضا منها يرتبط بروابط تساهمية، وسوف نتعرف على أهم الفروق بين هاتين المجموعتين.

فى المعادن التى ترتبط مكوناتها بروابط أيونية، يشكل حجم الأنيونات أحـــد العوامـــل المهمة التى تقوم بضبط وتنظيم مثل هذه الروابط. وبالنسبة لأغلب المعادن، فإن هذا الأنيـــون هو الأكسجين (O^{2-}) إضافة إلى أنيون الهيدروكسيل (OH^-) الذى لا يختلف كثيرا عن حجـــم أيون الأكسجين، نظرا للصغر المتناهى لحجم أيون الهيدروجين بالنسبة لأيـــون الأكســـجين، حيث توجد أيونات الهيدروجين فى أيونات الهيدروكسيل المركبة منغمسة تقريبا داخل أيـــون الأكسجين، ولا يّحدث ارتباطها بالأكسجين تغييراً يذكر فى حجمه، لذلك، فإنه يمكـــن اعتبـــار أنيونات الهيدروكسيل مساوية تقريبا لأنيون الأكسجين فى الحجم.

فى البنيات الأيونية، تنتظم الأنيونات الكبيرة الحجم نفسها فى مجموعات بحيث يلامس بعضها البعض، وتوجد الكاتيونات الصغيرة الحجم فى الفراغات التى بينها، وهكذا يتم تنظيم للأنيونات حول كل كاتيون، يعرف بالتناسق المتعدد الأسطح (الأوجه) coordination polyhedron. يعتمد عدد الأنيونات حول أى كاتيون على النسبة بين نصف قطر الكاتيون إلى نصف قطر الأنيون (r_c/r_a)، فحول الكاتيونات الكبيرة الحجم يزداد عدد الأنيونات ويقل هذا العدد حول الكاتيونات ذات الأحجام الصغيرة. تميل الأنيونات إلى الارتباط ببعضها بشكل ملتصق ما أمكن ذلك، وهذا يجعلها فى حالة الطاقة المنخفضة، وبالتالى فى الحالة المستقرة. هذا ويعرض الجدول 4-2 أعداد التناسق المقترحة والتنظيم المستقر للأنيونات حول كل كاتيون وذلك تبعا لقيمة النسبة بين نصفى القطرين (r_c/r_a).

جدول 4-2 العلاقة بين الأعداد التناسقية ونسب أنصاف الأقطار.

نسب أنصاف الأقطار r_{cation}/r_{anion}	التناسق المتوقع للأنيونات حول كل كاتيون	شكل التناسق المتعدد الأسطح	أمثلة
0.225 – 0.155	3 أنيونات فى أركان مثلث متساوى الأضلاع	ثلاثى Trigonal	$(CO_2)^{2-}$
0.414 – 0.522	4 أنيونات فى أركان مجسم رباعى الأسطح	رباعى Tetrahedron	$(SiO_4)^{4-}$
0.732 – 0.441	6 أنيونات فى أركان مجسم ثمانى الأسطح	ثمانى octahedron	(NaCl)
1 – 0.732	8 أنيونات فى أركان مكعب	مكعب Cube	(CsCl)
1	12 أنيون فى مركز أطراف المكعب	بنية أكثر تلاصقا	(الفلزات)

عن: ماسون (Mason 1966).

ولقد بينت الدراسات وجود توافق جيد بين أعداد التناسق المتوقعة (المحسوبة) والملاحظة للكاتيونات الأكثر انتشارا فى معادن الصخور المختلفة (جدول 4-3).

جدول 4-3 أعداد التناسق المحسوبة والملاحظة لبعض الكاتيونات الشائعة في المعادن المختلفة. (r_C = نصف قطر الكاتيون و r_O = نصف قطر أنيون الأكسجين).

الأيونات	نصف القطر r	r_O / r_C	عدد التناسق المحسوب	عدد التناسق الملاحظ
Cs^{+}	1.70	1.22	12	12
Rb^{+}	1.49	1.06	12	12-8
K^{+}	1.38	0.98	8	12-8
Ba^{2+}	1.36	0.97	8	12-8
Sr^{2+}	1.13	0.81	8	8
Na^{+}	1.02	0.73	6	8 ، 6
Ca^{2+}	1.00	0.71	6	8 ، 6
Mn^{2+}	0.82	0.59	6	6
Fe^{2+}	0.77	0.55	6	6
Li^{+}	0.74	0.53	6	6
Mg^{2+}	0.72	0.51	6	6
Ti^{4+}	0.67	0.48	6	6
Fe^{3+}	0.65	0.46	6	6
V^{3+}	0.64	0.46	6	6
Cr^{3+}	0.62	0.44	6	6
Al^{3+}	0.53	0.38	4	6 ، 4
Si^{4+}	0.40	0.29	4	4

عن: ماسون (Mason 1966).

تعطى بعض العناصر قيما للنسبة (r_c/r_a) تؤهلها للوجود في تناسقين بدلا من تناسق واحد فقط. وكمثال، نورد هنا عنصر الألومنيوم (Al^{3+}) الذى يعطى قيمة للنسبة (r_{Al}/r_O) تساوى 0.38 قريبة من النسبة 0.41 المميزة للتناسقين السداسى والرباعى. وفعلا نجد الألومنيوم موجودا فى الطبيعة فى التناسقين المشار إليهما، وذلك تبعا لدرجات الحرارة السائدة أثناء دخوله فى المركبات المختلفة. فيوجد الألومنيوم فى المعادن المتكونة فى درجات الحرارة العالية فى التناسق المنخفض (الرباعى) وذلك بالإحلال محل السليكون فى معادن

الفلسبارات. أما فى المعادن المتكونة فى درجات الحرارة المنخفضة فيوجد الألومنيوم فى التناسق السداسى كما فى معدن الجبسيت $Al(OH)_3$.

للضغط كذلك تأثير على أعداد التناسق أمكن ملاحظته فى معادن أكسيد السليكون (SiO_2) المتعددة الشكل، حيث يوجد السليكون فى معدن الإستيشوفيت (SiO_2)، الذى يتكون فى ظروف الضغوط العالية، فى تناسق أعلى من التناسق الرباعى المعروف للسليكون فى المعادن السليكاتية الأخرى (الكوارتز مثلا).

يلاحظ أن أى تجمع منتظم للكاتيونات حول أى أنيون غير متوقع حدوثه، و ذلك لسببين رئيسين هما:

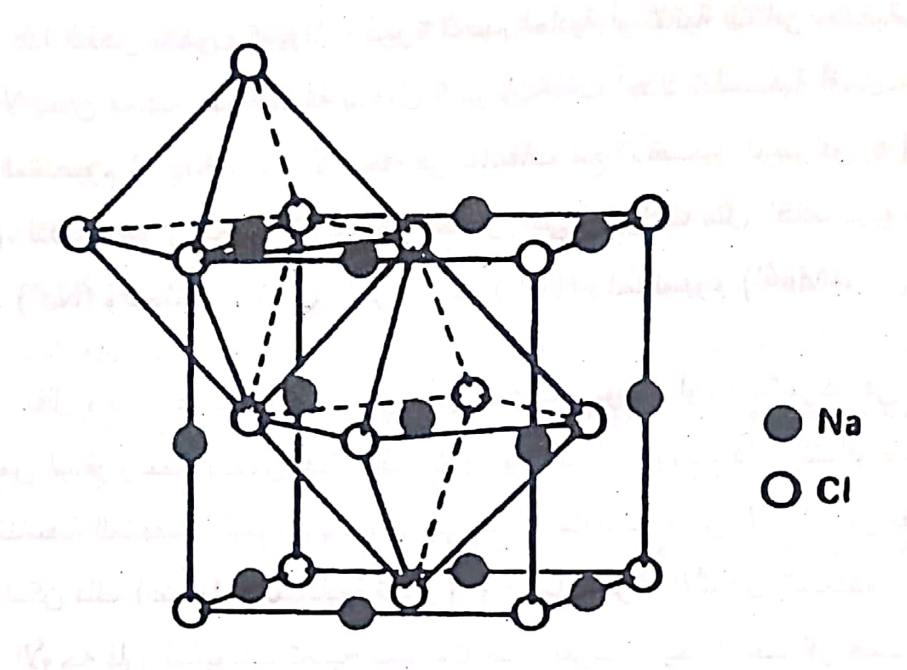
أولا: تحتوى أغلب المعادن على أكثر من نوع واحد من الكاتيونات، وكل كاتيون يختلف عن الآخر فى الحجم.

ثانيا: لا تُلامس الكاتيونات عادة بعضها البعض لوجودها فى الفراغات المتكونة من تجمع الأنيونات.

كمثال لمادة أيونية جامدة نود أن نستعرض هنا البنية البلورية لمعدن الهاليت، الذى يتبلور في بنية بلورية بسيطة يمكن أن تشكل نقطة بداية جيدة لدراستنا لهذا الموضوع. يوضح شكل 4-5 ترتيب الأيونات لمعدن الهاليت فى وحدة الخلية التى تكون شكل مكعب بسيط تنتظم فيه أيونات الكلور فى تناسق سداسى فى أركان شكل ثمانى الأوجه حول أيونات الصوديوم الموجودة فى مركز هذا الشكل. يقتسم هنا كل حرف من الأحرف الاثنى عشر لثمانى الأوجه واحدا من أطرافه الاثنى عشر مع الشكل الثمانى الأوجه المجاور له.

تظهر المواد الجامدة المرتبطة أيونيا، وخاصة البنيات البسيطة منها، بعض الخواص التى لخصها باولينج (Pauling) فى النقاط التالية والمعروفة بقواعد باولينج:

1- تنتظم الأنيونات فى التناسق المتعدد الأوجه حول كل كاتيون، بحيث تكون المسافة بين مركز كل من الكاتيون والأنيون مساوية لمجموع أنصاف أقطارهما، ويمكن تعيين العدد التناسقى للكاتيون عن طريق نسب أنصاف الأقطار.



شكل 4-5 البنية البلورية لمعدن الهاليت (NaCl)، الذى تنتظم فيه أيونات كل من الصوديوم والكلور فى شكل مكعب. يبين الشكل كذلك التناسق السداسى لأيونات الكلور حول كاتيونات الصوديوم. عن: إيفانز (Evans 1964).

2- يساوى تكافؤ أى أنيون، في البنيات الأيونية الثابتة، بالضبط أو تقريبا، مجموع قوى الروابط الإلكتروستاتية المؤثرة عليه من الكاتيونات المجاورة (طبعا مع اختلاف الشحنة) [تضع هذه القاعدة فى الاعتبار أن البلورات يجب أن تكون متعادلة إلكتروستاتيًا]، فنجد مثلا أن كل أنيون من أنيونات الكلور الستة التى تحيط بكاتيون الصوديوم فى بنية الهاليت يؤثر بقوة ربط على كاتيون الصوديوم المجاور تساوى سدس شحنته الموزعة على جميع الكاتيونات الستة المجاورة، بحيث تساوى مجموع قوى الربط المؤثرة على كاتيونات الصوديوم $^1\!/_6 \times 6$ (عدد الكاتيونات المجاورة) = 1، وهو ما يساوى تكافؤ الصوديوم. تشمل هذه القاعدة فى مضمونها كذلك مفهوما هاما بالنسبة لكيمياء البلورات، فهى تفسر سبب عدم تكون بعض المعادن بالرغم من أن صيغها الكيميائية (فيما يتعلق بمتطلبات التكافؤ) لا تتعارض مع إمكانية حدوث هذا التكون، فلو استعرضنا مثلا معادن الفلسبارات التى تتكون من مجموعة الـ (O–Si) و (O–Al)، التى يوجد فيها كل من السليكون والألومنيوم فى

التناسق الرباعى، فإننا سوف نلاحظ أن ربع تكافؤ الأكسجين المرتبط بالألومنيوم غير مشبع، وتتم معادلة هذا النقص بدخول كاتيونات كبيرة الحجم أحادية أو ثنائية التكافؤ وثمانية التناسق أو أعلى، ولا يمكن معادلة هذه الشحنة بدخول كاتيونات ذات أعداد تناسقية أقل، كالحديد (Fe^{2+}) أو المغنسيوم (Mg^{2+})، التى لا تدخل فى تناسقات مع الأكسجين تزيد عن 6 (راجع جدول4-3). لذلك، نجد أن معادن الفلسبارات تحتوى على كاتيونات مثل الكالسيوم (Ca^{2+}) والصوديوم (Na^{+}) والبوتاسيوم (K^{+}) وليس الحديد (Fe^{2+}) والمغنسيوم (Mg^{2+}).

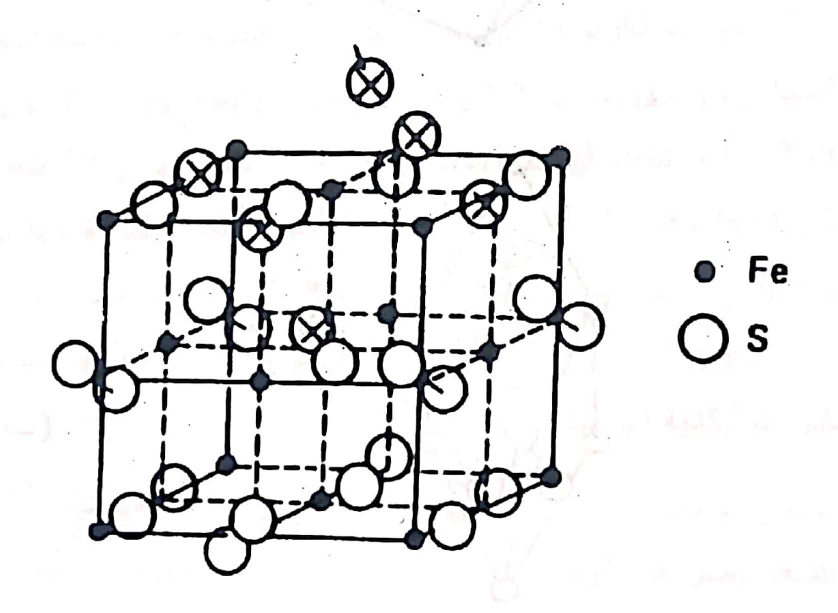
3- يقلل وجود حواف مشتركة، أو على وجه الخصوص أوجه مشتركة فى البنيات المتناسقة، من استقراريتها، ويكون هذا التأثير كبيرا بالنسبة للكاتيونات ذات التكافؤات العالية والأعداد التناسقية المنخفضة [يعود سبب ذلك إلى ميول الكاتيونات إلى الابتعاد عن بعضها البعض ما أمكن ذلك (الشحنات المتشابهة تتنافر). وعندما تشترك الأشكال المتعددة الأوجه فى الحواف أو الأوجه فإن الكاتيونات تصبح بذلك متلاصقة تقريبا، ويحدث تنافر فيما بينها، تتعرض نتيجة له البنيات البلورية للتشوه وتقل إضافة إلى ذلك استقراريتها].

4- فى الأشكال المتعددة الأوجه، التى تحتوى بلوراتها على كاتيونات متنوعة، لا تميل الأجزاء التى تنتظم فيها الكاتيونات العالية التكافؤ إلى اقتسام الأركان أو الحواف أو الأوجه (وهذا يعكس التنافر المتبادل بينهم).

5- يميل عدد المكونات فى البنية البلورية إلى أن يكون أقل مايمكن، [تعنى هذه القاعدة أن التنظيم البلورى لأى أنيون أو أى كاتيون يميل لأن يكون متجانسا فى جميع أجزاء البلورة، أى إن كل عنصر يميل إلى نوع واحد من التناسق. غير أن هذه القاعدة لا تنطبق على العديد من المعادن، حيث نجد أن أيونات الأكسجين، أكثر الأيونات انتشارا فى المواد الجيولوجية، توجد فى بيئات بنائية متنوعة].

للتعرف على بنية معادن ترتبط بعض مكوناتها بروابط تساهمية، نستعرض هنا معدن البيريت (FeS_2) أحد أهم المعادن الكبريتيدية وأكثرها شيوعا. تشبه بنية البيريت (شكل 4-6) إلى حد كبير بنية الهاليت حيث يوجد الحديد (Fe) مكان الصوديوم والكبريت المزدوج (S_2) مكان الكلور.

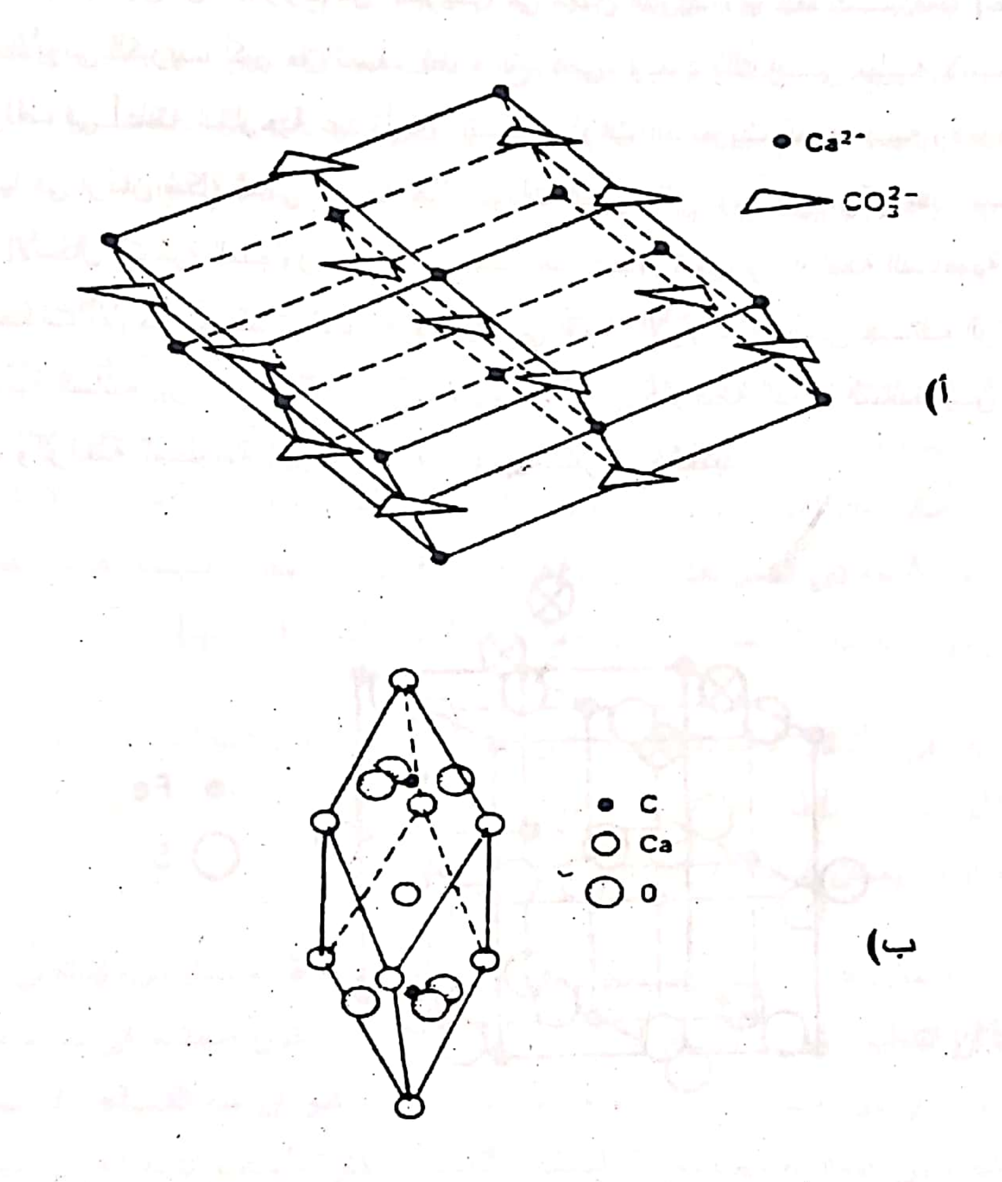
تساوى طول الرابطة بين كل ذرتى كبريت 2.08 أنجستروم، وهى أقل بكثير من ضعف نصف القطر الأيونى للكبريت الذى يساوى 3.42 أنجستروم (فى التناسق السداسى). وفى هذا إشارة إلى أن كل زوج من الكبريت، فى معدن البيريت، مرتبط تساهميا (نصف القطر الأيونى للكبريت أكبر من نصف قطره التساهمى، ويعود ذلك إلى ميله لاستضافة إلكترونات فى أغلفته الخارجية عند تأينه). تنتظم ذرات الكبريت المزدوجة والمرتبطة تساهميا فى أركان شكل ثمانى الأوجه حول أيونات الحديد التى توجد فى مركز هذا الشكل. تقتسم الأشكال الثمانية المتجاورة الأوجه، وتعتبر هذه الظاهرة مؤشرا للرابطة التساهمية حيث أن متعددات الأوجه للمركبات الأيونية لا تميل إلى اقتسام الأوجه. إلى جانب الرابطة التساهمية السائدة بين ذرات الكبريت، هناك روابط أخرى كالرابطة الفلزية السائدة بين ذرات الحديد والرابطة المخلوطة (أيونية وتساهمية) بين الكبريت والحديد.



شكل 4-6 البنية البلورية لمعدن البيريت. يحيط بحى أيون حديد 6 أيونات من الكبريت، كما ترتبط كل ذرة كبريت بذرة كبريت أخرى وبثلاث ذرات حديد. تكون وحدة الخلية شكلا مكعبا، يتكون من أربع وحدات من كبريتيد الحديد (FeS_2). عن: إيفانز (Evans 1964).

من أمثلة المعادن التى ترتبط مكوناتها بالروابط الأيونية والتساهمية معا، نود أن نتعرف هنا على معدن الكالسيت ($CaCO_3$). يتكون معدن الكالسيت من وحدتين أساسيتين هما

أيونات الكربونات المركبة $(CO_3)^{2-}$، التى تسود بين مكوناتها من الأكسجين والكربون الرابطة التساهمية، وأيون الكالسيوم (Ca^{2+}) الذى يرتبط بالأكسجين بروابط أيونية (شكل 4–7 أ).



شكل 4–7 بنائية الكالسيت.

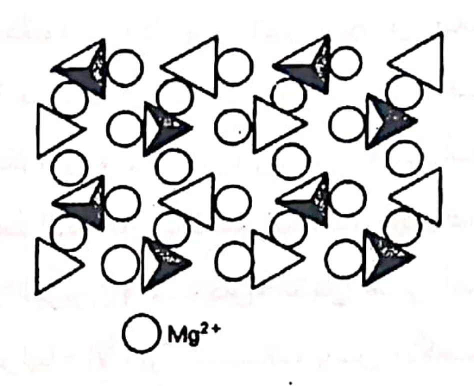
أ. منشور سداسى منفصم، يشبه مكعبا لكلوريد الصوديوم المتعرض للالتواء تشغل فيه كاتيونات الكالسيوم أماكن أيونات الكلور وأنيونات الكربونات المركبة أماكن الصوديوم.

ب. وحدة الخلية لكربونات الكالسيوم تحتل فيها أيونات الكالسيوم الأركان والمركز وتنتظم فيها كذلك مجموعتان من وحدات الكربونات عكس بعضها البعض على امتداد المحور الثلاثى. تحتوى كل وحدة خلية على صيغتين كيميائيتين. عن: إيفانز (Evans 1964)

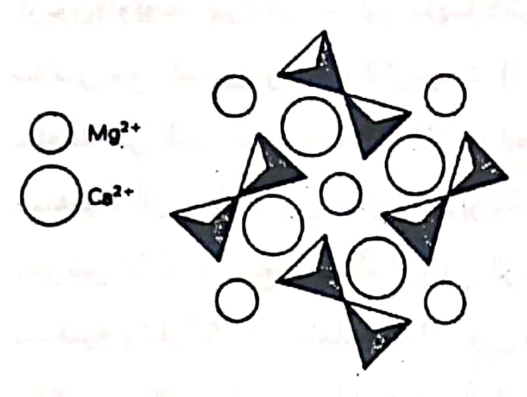
يتكون كل أنيون من أنيونات الكربونات المركبة من ثلاث ذرات أكسجين تحيط ببذرة كربون. ويوجد بين كل وحدتين منهما كاتيون من كاتيونات الكالسيوم، الذى يوجد فى تناسق سداسى مع أكسجين وحدات الكربونات (شكل 4-7 ب). تشكل أنيونات الكربونات وحدات منفصلة في البنية البلورية وذلك لأن الرابطة بين الكربون والأكسجين، والتى هى أساسا تساهمية، أقوى بكثير من الرابطة الأيونية التى تربط الأكسجين بالكالسيوم. لذلك، فإنه عندما يتعرض الكالسيت لتأثير المياه لا تتأثر الرابطة بين الكربون والأكسجين، التى هى أساسا تساهمية وتبقى كوحدة متماسكة، فى حين تتحطم الرابطة الأيونية السائدة بين الأكسجين والكالسيوم الذى يذوب تبعا لذلك فى الماء.

من أمثلة الأنيونات المركبة المهمة، التى تدخل فى تكوين أكثر المعادن شيوعا فى الأرض، أنيونات السليكات $(SiO_4)^{4+}$. توجد أنيونات السليكات فى المعادن السليكاتية كوحدات منفصلة تماما مثل أنيونات الكربونات فى معدن الكالسيت، فالفرق فى السالبية الكهربية بين الأكسجين والسليكون، والذى يساوى 1.7 يتسبب فى نشوء رابطة بينهما تتكون من 60% تساهمية و 40% أيونية. تنتظم أيونات الأكسجين فى أركان شكل رباعى الأسطح حول أيون السليكون (شكل 4-8) مكونة ما يسمى برباعية الأوجه السليكية أو رباعية السليكا silica tetrahedron للتبسيط. وتبعا لعدد رباعيات السليكا المرتبطة بعضها ببعض عن طريق اقتسام أيونات الأكسجين المنتظمة فى أركانها، وطريقة اتصالها بعضها ببعض، جرى تصنيف المعادن السليكاتية إلى ست مجموعات كما يلي:

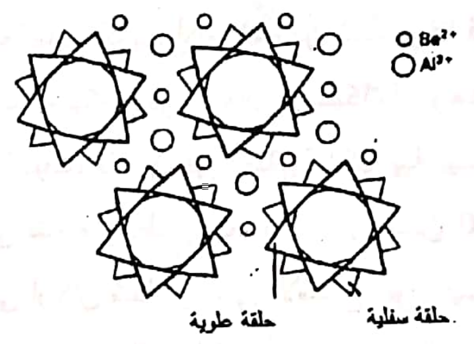
1- تتكون المجموعة الأولى من وحدات مستقلة من رباعيات السليكا $(SiO_4)^{4-}$ فى أوضاع متعاكسة. تتصل هذه الوحدات ببعضها البعض بوساطة كاتيونات موجبة الشحنة ترتبط بأيونات الأكسجين للرباعيات بروابط أيونية (شكل 4-8أ). من أبرز معادن هذه المجموعة مجموعة معادن الأوليفين والمتمثلة فى معدنى الفورستريت (foresterite Mg_2SiO_4) والفياليت (fayalite, Fe_2SiO_4). إضافة إلى معادن الأوليفين، يتبع هذه المجموعة معادن مجموعة الجارنت (مثل الجروسولار grossular, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$)، ومعدن الزركون (zircon, $ZrSiO_4$). تسمى هذه المجموعة نيزوسليكات nesosilicate أو كذلك أورثوسليكات orthosilicate وتميز بنسبة ($Si : O = 1 : 4$).



أ ـ رباعيات سليكا مفردة (أوليفين)



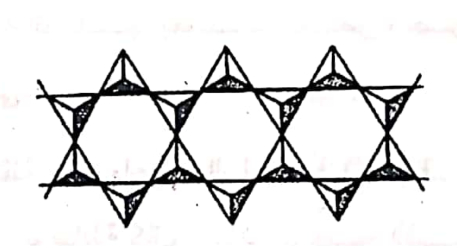
ب ـ رباعيات سليكا مزدوجة (مليليت)



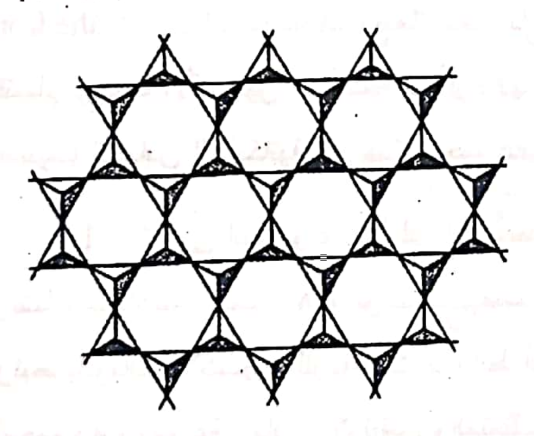
ج ـ رباعيات سليكا حلقية (بيرل)



د ـ سلسلة منفردة من رباعيات السليكا (بيروكسين)



هـ سلسلة مزدوجة من رباعيات السليكا (أمفيبول)



و ـ صفائح من رباعيات السليكا (ميكا)

شكل 4-8 تخطيط مبسط لبنائية المعادن السليكاتية المتنوعة. لاحظ أن رباعية السليكا ترسم ▲ إذا كانت الرأس إلى أعلى و Δ إذا كانت الرأس إلى أسفل.

عن: إيفانز (Evans 1969) و جيل (Gill 1989).

2- يرتبط فى المجموعة الثانية وحدتين من وحدات رباعيات السليكا $(SiO_4)^{4-}$ وذلك باقتسام واحد من أيونات الأكسجين، وتصبح الصيغة الكيميائية لوحدات السليكا المزدوجة هذه $(Si_2O_7)^{6-}$. من معادن هذه المجموعة معدن الإكرمانيت (Akermanite) أو المليليت ($Ca_2MgSi_2O_7$ Melilite). يطلق على هذه المجموعة سوروسليكات sorosilicate وتميز بالنسبة (Si : O = 2 : 7) (شكل4-8 ب).

3- لو ارتبطت أكثر من وحدتين من وحدات رباعيات السليكا ببعضها البعض فى شكل دائرى، فإن الصيغة الكيميائية الممثلة ستكون (Si_nO_{3n}) وتمثل n عدد الوحدات الرباعية المرتبطة ببعضها البعض والتى يمكن أن يصل عددها حتى 6 وحدات. يتبلور فى هذا الشكل معادن مثل البيريل ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) والبنيتويت benitoite ($BaTiSi_3O_9$). يطلق على هذه المجموعة سليكات حلقية cyclosilicates وتميزها النسبة (Si : O = n : 3n). (شكل4-8ج).

4- البنيات المتسلسلة chain structure وتتكون من اقتسام رباعيات السليكا المتجاورة لواحد من أيونات الأكسجين فى امتداد متسلسل وغير محدود. ويتم مثل هذا الترابط على حالتين:

- السلسلة المفردة (Si : O = 1 : 3)، ومن أهم معادنها البيروكسين (مثل الإنستاتيت $MgSiO_3$) (شكل 4-8 د).

- السلسلة المزدوجة (Si : O = 4 : 11)، التى ترتبط فيها سلسلتان مفردتان وذلك باقتسام بعض ذرات أكسجين رباعيات السليكا المتصلة بعضها ببعض فى السلسلتين المفردتين. من أهم معادن هذه المجموعة الأمفيبول (شكل 4-8 هـ). يمثل الترابط المتسلسل امتداداً غير محدود لوحدات رباعيات السليكا فى اتجاه المحور، يوصلها ببعضها ببعض عناصر فلزية مثل الكالسيوم أو المغنسيوم أو الصوديوم. تسمى هذه المجموعة "إينوسليكات inosilicates".

5- البنيات الصفائحية هى نوع من البنيات السليكاتية، وفيه تقتسم كل وحدة رباعية للسليكا ثلاثا من ذرات الأكسجين مع وحدات الرباعيات الثلاثة المجاورة لها، مكونة أنسجة صفائحية رقيقة. ويمكن اعتبار أن هذه البنية تنشأ من امتداد غير محدود للسلاسل المزدوجة

فى اتجاهين وتميزها النسبة (Si : O = 2 : 5). يشكل هذا النوع من البنيات الـهيكل العام لمعادن الميكا (البيوتيت والمسكوفيت) والمعادن الطينـية بمختلف أنواعها، يطلق على هذه المعـادن فيـلوسليكات phyllosilicate (شكل 4-8 و).

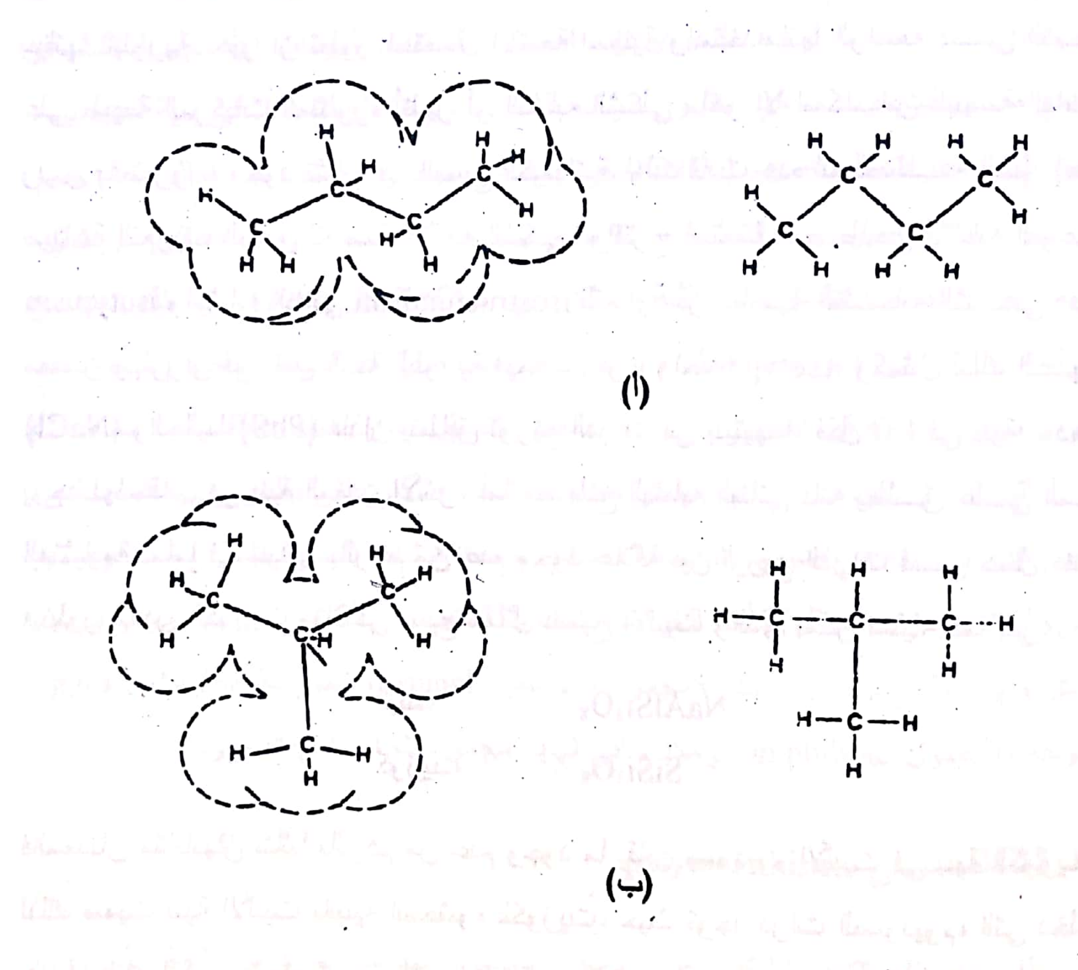
6- البنيات السليكاتية ثلاثية الأبعاد three-dimensional. تقتسم، فى مثل هذا النوع من المعادن السليكاتية، وحدات السليكا الرباعية ذرات الأكسجين الأربع مع الوحدات الرباعية المجاورة مكونة هيكلا سليكاتيًا ثلاثى الأبعاد (Si : O = 1 : 2). من أهم معادن هذه المجموعة أكسيد السليكون المتعدد الأشكال (الكوارتز، التريديميت والكريستوباليت). يحـل أحيانـا فى بعض هذه البنيات الألومنيوم الثلاثى التكافؤ محل السليكون الرباعى التكافؤ وبذلـك يضبح التركيب $[(Si,Al)O_2]^-$، الأمر الذى يستدعى معادلة النقص الحاصل فى الشـحنات الموجبة بدخول كاتيونات موجبة الشحنة، وتتكون بذلك معادن الفلسبار الواسعة الانتشار. تسمى هـذه المجموعة "تكتوسليكات tektosilicate".

ينتمى كل معدن من المعادن السليكاتية المعروفة فى الطبيعة إلى أحـد المجموعـات الستة المذكورة. وتنتظم المكونات الأخرى كالأكسجين الإضافى أو مجموعات الهيدروكسـيل وجزيئات الماء والكاتيونات فى البنية البلورية مع مجموعات السليكا بحيـث تصبح البنية النهائية مستقرة ميكانيكيا ومتعادلة كهربيا.

تتكون المواد العضوية الموجودة فى الطبيعة من مركبات تسود فى بنياتـها الرابطـة التساهمية، فيتبلور الكبريت مثلا فى الشكل المعينى المستقيم، الذى يتكون من جزيئات منفصلة تربطها روابط تساهمية. يوجد فيما بين جزيئات بعض المواد العضوية المرتبطـة مكوناتـها بالروابط التساهمية روابط أخرى ضعيفة (رابطة فان ديرفال أو الرابطة الهيدروجينية). عنـد تعرض الأجزاء الجامدة من هذه المواد للانصهار تتحطم الروابط الضعيفة، فى حيـن تبقـى الرابطة التساهمية القوية ثابتة، حتى فى حالة الانتقال إلى الحالة الغازية فإن الجزيئات تبقـى متماسكة ولا تتعرض الرابطة فيما بينها للتحطيم.

تمثل الهيدروكربونات، مثل غاز البوتان العادى n-butane والأيزوبوتان iso-butane أبسط المركبات العضوية. يوجد فى الغلاف الخارجى لكل ذرة كربـون أربعـة إلكترونـات

تستخدمها فى تكوين أربع روابط تساهمية مع الذرات المجاورة (شكل 4-9). وكما يتضح لنا من هذا الشكل تكون كل ذرة كربون أربع روابط منفردة مع ذرات الهيدروجين والكربون الأخرى المجاورة. تتجمع هذه الذرات مع بعضها البعض على حالتين مختلفتين مكونة غاز البوتان العادى أو الأيزوبوتان (شكل 4-9). يطلق على ظاهرة وجود مركب واحد فى أكثر من شكل فى الكيمياء العضوية بالتعدد الشكلى العضوى أو "أيزوميريزم isomerism". وتعتبر ظاهرة التعدد الشكلى من الظواهر الشائعة فى المركبات العضوية. هناك خاصة أخرى تنفرد بها بعض المواد العضوية وهى ارتباط ذراتها بروابط تساهمية مزدوجة أو ثلاثية. فتحتوى المواد العضوية "غير المشبعة" على رابطة تساهمية أو أكثر تكون مزدوجة (C=C) أو ثلاثية (C≡C≡C) كما فى مركبات الإيثان (الإثيلين).



شكل 4-9 بنائية متعددى الشكل للمواد العضوية (الأيزوميريز). وكمثال هنا غاز البوتان البوتان العادى n-butane (أ) والأيزوبوتان Iso-butane (ب).

تتبع هذه المركبات مجموعة الهيدروكربونات لفصيلة الميثان، أحد مكونات الغاز الطبيعى والبترول. توجد جزيئات الـ (C_4H_{10}) المبينة بالشكل 4-9 فى الحالات الثلاثة: الجامدة، السائلة والغازية.

التشابه الشكلى Isomorphism

فى عام 1819 إقترح العالم Mitscherlich استعمال مصطلح التشابه الشكلى، وذلك للتعبير عن تشابه البنيات البلورية لمركبات تختلف فى تراكيبها الكيميائية، وأقرن هذا التشابه بالتناظر فى الصيغ الكيميائية، وذلك بعد أن قام بإنتاج عدد من المركبات مثل: KH_2PO_4 , $(NH_4)HAsO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$, KH_2AsO_4 ولاحظ التشابه الحاصل فى بنياتها البلورية. غير أن تطور استعمال الأشعة السينية واستخداماتها الواسعة فى التعرف على طبيعة المركبات المتبلورة أظهر أن التشابه الشكلى ماهو إلا انعكاس للبنية الداخلية وليس بالضرورة وجود تشابه فى الصيغ الكيميائية. ولقد قادت هذه المحصلة إلى إعادة صياغة التعريف السابق لخاصة التشابه الشكلى، واقترح استعمال مصطلحى التشابه النوعى isotypism والتشابه البنائى isostructuralism للتعبير عن خاصية التشابه الشكلى. فأى معدنين يتبلوران فى نفس البنية البلورية فهما من نوع واحد isotype، وكمثال لذلك الهاليت (NaCl) والجالينا (PbS) اللذان يتطابق توزيع الذرات فى بنيتيهما، فكل ذرة فى بنية أحدهما يوجد لها مقابل فى بنية المعدن الآخر. أما مصطلح التشابه البنائى فإنه يطلق على المواد المتشابهة تماما فى بنياتها بالرغم من عدم وجود علاقة بين توزيع الذرات فى كل منها، فيتبلور معدن الكوزيت مثلا فى نسيج مماثل لنسيج الألبيت والذى يمكن تمثيله كما يلى:

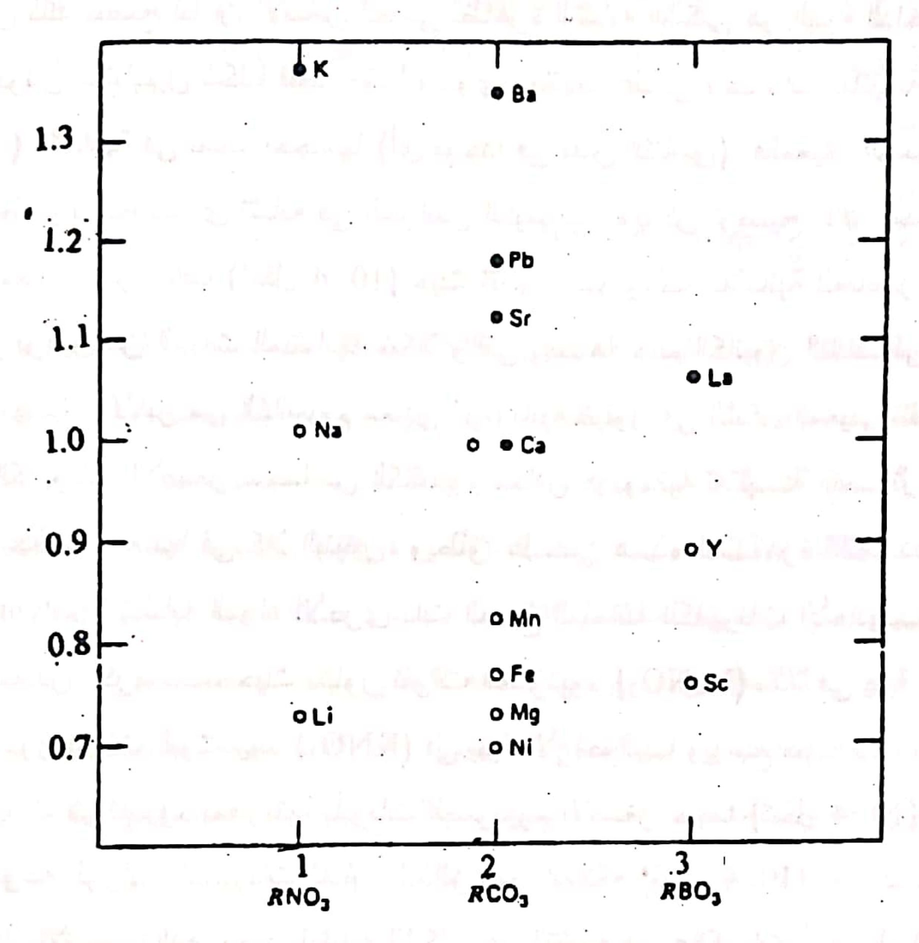
ألبيت	$NaAlSi_3O_8$
كوزيت	$SiSi_3O_8$

فالمعدنان متشابهان بنائيا بالرغم من عدم وجود ما يقابل صوديوم الألبيت فى بنية الكوزيت، لذلك سميت بنية الألبيت بالبنية المحشوة للكوزيت، حيث توجد ذرات الصوديوم، التى دخلت هنا لمعادلة النقص الحاصل فى الشحنات الكهربية الموجبة الناجم عن إحلال الألومنيوم الثلاثى التكافؤ مكان السليكون الرباعى التكافؤ، محشوة فى فراغات بنية الكوزيت.

من ذلك يتضح لنا أن الأساس العلمى لظاهرة التشابه الشكلى هو البنية الداخلية، فأى معدنين يكونان متشابهين شكليا فقط عندما تحتوى بنياتهما على وحدات بنائية (أنيونات وكاتيونات) متشابهة فى نسب أحجامها (أى يوجدا فى نفس التناسق). فالمعيار الوحيد هنا هندسى فقط، ولا يتطلب أى تشابه فى الخواص الكيميائية. ويمكن توضيح ذلك بأمثلة من مجموعة معادن الكربونات (شكل 4–10) حيث تتبلور الكربونات اللامائية للعناصر الثنائية التكافؤ فى نوعين من البنيات المتشابهة شكلا والتى يحددها حجم الكاتيون الثنائى التكافؤ. فتكون الكاتيونات الأكبر من الكالسيوم معادن كربوناتية تتبلور فى الشكل المعينى، فى حين ينتج عن الكاتيونات الأصغر حجما من الكالسيوم معادن كربوناتية ثلاثية التماثل، وتوجد كربونات الكالسيوم نفسها فى كلا البنيتين، ويطلق على هذه الظاهرة "التعدد الشكلى polymorphism". تتشابه المواد الأخرى ذات الصيغ المتماثلة للكاتيونات الأحادية التكافؤ شكليا مع معادن الكربونات، حيث تتبلور نترات الصوديوم ($NaNO_3$) مثلا فى بنية الكالسيت، فى حين تتبلور نترات البوتاسيوم (KNO_3) فى بنية الأراجونيت ويرجع سبب ذلك إلى الحجم الأكبر لأيونات البوتاسيوم بمقارنتها بأيونات الصوديوم الأصغر حجما (شكل 4–10). وبالمثل تظهر مجموعة بلورات الكاتيونات ثلاثية التكافؤ نفس العلاقة (شكل 4–10). من ذلك يتضح لنا أن العامل الأساسى الذى يحدد التشابه الشكلى هو التشابه فى علاقات أحجام الأيونات المشاركة وليس التشابه فى الصيغ الكيميائية. فالعدد التناسقى الذى يحدده علاقات أنصاف أقطار الكاتيونات والأيونات هو الذى يفسر ظاهرة التشابه الشكلى التى تظهر بين المعادن، حتى بين تلك المختلفة فى صيغها الكيميائية. تنتشر خاصة التشابه الشكلى بشكل واسع بين المعادن، لذلك جرى استعمالها كأحد الخواص المستعملة لتصنيف المعادن إلى مجموعات يضم كل منها معادن متشابهة شكليا كمجموعة الإسبنيل spinel، ومجموعة الجارنت garnet، ومجموعة الأمفيبول amphibole، وهكذا، إلى نهاية مجموعات المعادن المعروفة.

التعدد الشكلى polymorphism

يطلق مصطلح التعدد الشكلى على المعادن أو المركبات التى توجد فى أشكال بلورية متعددة، وذلك نتيجة لانتظام مكوناتها فى مواقع مختلفة تبعا للظروف الفيزيقية التى تم فيها



شكل 4–10 دور نصف القطر فى تحديد البنية البلورية لمركبات الكاتيونات أحادية وثنائية التكـــافؤ. تمثـل الدوائر o المركبات ثلاثية الشكل trigonal والدوائر المركبات معينية الشكل orthorhombic. عن: فلايشـــر (Fleischer 1954)،

التبلور. وأبسط مثال لذلك مركب أكسيد السليكون (SiO_2) الذى يتبلور تبعا للحالة الفيزيقية فى أشكال متعددة كما يلى:

1- الكوارتز الذى يتبلور فى الشكل السداسى hexagonal ويتم التبلـــور فـــى درجـة حرارة أقل من 867 °م.

2- التريديميت ويتبلور فى الشكل أحادى الميل monoclinic أو شكل المعين القـــائم orthorhombic ويتم تبلوره فى درجات حرارة 867 – 1500° م.

3- الكريستوباليت الذى يتبلور فى الشكل الرباعى tetragonal ويتكون فى درجات حرارة أعلى من 1500° م.

كما يوجد كل شكل من هذه الأشكال على حالتين هما الشكل عالى الحرارة (الكوارتز العالى) والذى يتحول إلى الشكل منخفض الحرارة (الكوارتز المنخفض) عند درجة 573 مئوية، وتظهر هذه الأشكال بعض الاختلافات فى بنياتها البلورية.

تؤكد ظاهرة التعدد الشكلى، المشار إليها أعلاه، حقيقة أن البنية البلورية لا يحددها التركيب الكيميائى، إذ يوجد المركب نفسه تبعا للظروف الفيزيقية والحالة الكيميائية التى كانت سائدة أثناء تبلوره، فى أشكال بلورية متعددة. فوجود الكوارتز بنوعيه فى الصخور النارية يعتبر مؤشرا جيدا لتبلور هذه الصخور فى درجات حرارة > 876°م، لكن وجود التريديميت والكريستوباليت، اللذين لوحظا كثيرا فى شقوق وتجاويف الصخور البركانية لايدل مطلقا على الحالة الفيزيقية التى تكون فى ظروفها الصخر، وذلك لتكونهما فى مرحلة لاحقة بعد تبلور الصخر وتعرضه لمحاليل غنية بالسليكا قامت بترسيبهما فى التجاويف الموجودة بالصخر.

يعطى معدنا البيريت والماركزيت (FeS_2) مثالا آخر لظاهرة التعدد الشكلى، فيتبلور البيريت، الذى يتكون فى درجات الحرارة العالية إلى المنخفضة، ويوجد فى جميع أنواع الصخور النارية والمتحولة والرسوبية فى شكل مكعب بسيط، فى حين يتبلور الماركزيت، الذى يتكون من محاليل حمضية فى درجات الحرارة المنخفضة ويوجد فى العروق المتمعدنة المتكونة من رواسب المياه السطحية، فى الشكل المعينى القائم. وكما يتضح لنا فإن وجود أحدهما فى بيئة ما يضع حدودا لحالة المصدر.

تختلف الأشكال المتعددة فى عدد من الصفات مثل:

1- اختلافات فى نوعية الروابط السائدة كما هو الحال بين الجرافيت والماس متعدد الشكل للكربون. فالرابطة السائدة فى الماس هى الرابطة التساهمية فقط فى حين يدخل إلى جانب الرابطة التساهمية رابطة فان ديرفال فى الجرافيت.

2- اختلافات فى تناسقات الكاتيونات، وكمثال لذلك الكوارتز والأستيشوفيت متعدد الشكل لأكسيد السليكون، إذ يوجد السليكون فى التناسق الرباعى فى الكوارتز فى حين يوجد فى التناسق السداسى فى الأستيشوفيت.

3- اختلافات فى درجة تنظيم الأيونات والملاحظ فى بعض المعادن والسبائك. إذ يوجد الفلسبار البوتاسى مثلا فى أشكال متعددة من أهمها الساندين والميكروكلين، اللذان يختلفان فى الانتشار المنتظم لذرات السليكون والألومنيوم فى الميكروكلين وانتشارهما العشوائى فى بنية الساندين، الشكل الثابت فى درجات الحرارة الأعلى من700°م. يتبلور الساندين فى الشكل أحادى الميل monoclinic، فى حين يتبلور الميكروكلين فى الشكل الثلاثى الميل triclinic الذى يتميز بخاصية التوأمة. يعتبر هذا النوع من التعدد الشكلى مهما لتحديد الخصائص الفيزيقية للسبائك، فلو كان لدينا مثلا سبيكة تتكون من 50% نحاس (Cu) و50% زنك (Zn)، فإن هذه السبيكة يمكن أن توجد على حالتين هما الحالة المنتظمة، التى تحتل فيها ذرات النحاس والزنك مراكز محددة فى وحدة الخلية، والحالة غير المنتظمة، وفيها تنتشر ذرات النحاس والزنك فى وحدة الخلية عشوائيا. تتغير درجة التنظيم بتغير درجة الحرارة، حيث تكون السبائك المتكونة فى درجات الحرارة المنخفضة أعلى تنظيما، وتتزايد درجة عدم التنظيم بارتفاع درجة الحرارة حتى تصل فى درجة حرارة معينة إلى العشوائية تماما. وتختلف هذه العلاقة باختلاف نسب المكونات.

تبعا لإمكانية تحول أحد الأشكال إلى الشكل الآخر من عدمه جرى تقسيم المعادن المتعددة الأشكال إلى:

1- ثنائية المسلك

وتضم المعادن متعددة الشكل، التى يقبل كل شكل من أشكالها التحول إلى الشكل الآخر، ولا يتطلب التحول أحيانا إلا تغييرا بسيطا لمواقع الأيونات وكمثال لذلك:

الكوارتز المنخفض (low-quartz) ↔ الكوارتز العالى (high-quartz)

فلا تحتاج مثل هذه التحولات إلى طاقة عالية، ويمكن تحول أحدهما إلى الشكل الآخر بكل سهولة. هناك حالات أخرى يكون فيها التحول ممكنا ولكنه يتطلب طاقة كبيرة لتكسير الروابط

القائمة وإحداث تغييرات جذرية فى ترتيب الأيونات وإعادة بناء البنية البلورية، وقد يصاحب هذه التحولات تغيير العدد التناسقى كالذى يحدث عند تغيير الكوارتز إلى إستيشوفيت، أو يكون غير مصاحب بمثل هذا التغير كتحول الكوارتز إلى تريديميت أو العكس. وتجدر الإشارة هنا إلى أنه ليس بالضرورة فى الأنواع ثنائية المسلك تحول الأشكال العالية بتغير الظروف الفزيقية. فكثيرا مالوحظ وجود التريديميت والكريستوباليت فى البيئات التى يكون الكوارتز فيها هو الشكل المستقر وقد تم تفسير هذه الظاهرة باحتواء الأشكال العالية الحرارة على شوائب من أيونات دخيلة، توجد فى فراغات وحدة الخلية والتى تعمل فى حالة تغير الحالة الفيزيقية كدعامات تحول دون تحولها، وكمثال لذلك معدن الكريستوباليت الذى لوحظ احتواؤه على نسب من الصوديوم والألومنيوم التى يمكن أن تحول دون تحوله بانخفاض درجة الحرارة إلى كوارتز. وإزالة هذه الأيونات الغريبة ضرورى على مايبدو للسماح بتحول نسيج الحرارة العالية المفتوح إلى أشكال الحرارة المنخفضة المقفلة، لذلك فإنه لا يعنى دائما وجود أشكال الحرارة العالية فى حقول استقرار أشكال الحرارة المنخفضة، إنها أشكال شبه مستقرة metastable، وإنما قد يعنى أنها الأشكال غير النقية والثابتة.

2- أحادية المسلك

وهى الأنواع التى يقبل فيها شكل من الأشكال التحول إلى الشكل الآخر الذى يمثل الشكل المستقر ولايحدث العكس. كمثال لهذا النوع من متعددات الأشكال كبريتيد الحديد، البيريت والماركزيت (FeS_2)، حيث يمكن تحول الماركزيت إلى بيريت بإعادة تبلوره نتيجة لتغير الظروف الفيزيقية وليس العكس وذلك كما يلى:

ماركزيت بيريت

والبيريت هو الشكل الثابت لكبريتيد الحديد فى الظروف الفيزيقية المتغيرة.

يتميز كل شكل من الأشكال المتعددة بمستوى معين من الطاقة. فتميل الأشكال ذات الطاقة الأعلى إلى التحول إلى الأشكال ذات الطاقة الأدنى. وتتساوى الطاقة لأى شكلين عند نقطة التحول بينهما. تتميز الأشكال المستقرة فى درجات الحرارة العالية بإنتروبية أعلى، كما تعنى كذلك بأنها الأشكال ذات الحجم الأكبر والنسيج المتمدد الذى يحتوى على فراغات تساعد فى توسيع نطاق الإحلال الذرى وتكوين المحاليل الجامدة solid solution.

الإحـــلال الـــذرى والمحـــلول الجامد atomic substitution and solid solution

مع تطور الطرق التحليلية الدقيقة الموثوق بها لوحظ وجود اختلافات فى تركيب النوع الواحد من المعادن فى عينات مختلفة منه. وللوهلة الأولى، تم تفسير ذلك بالمفـــهوم الســائد "محلول جامد" أو خليط متبلور، الذى كان يقصد منه احتواء بلورة واحـــدة متجانســة علــى جزيئات من مادتين أو أكثر، ففسر مثلا تكون الأوليفين من خليط من جزيئات الفورســـتريت (Mg_2SiO_4) والفايااليت (Fe_2SiO_4) بنسب مختلفة مكونين سلسلة معادن الأوليفين المعروفــة، وكذلك الحالة بالنسبة لبقية مجموعات المعادن التى تكون سلسلة من المعادن المتواصلة.

بقى هذا المفهوم سائدا حتى تطورت طرق استعمال الأشعة السينية، التى ساعدت فــى توضيح طبيعة البنيات البلورية للمعادن، وقادت إلى تصحيح مفهومنا عن ما يسمى بالمحــاليل الجامدة، والتى يقصد بها تغير التركيب الكيميائى للنوع الواحد من المعادن فى عينات مختلفــة منه، حيث أوضحت هذه الدراسات أن البنيات الأيونية لا تتكون من جزيئات وإنما هى شــبكة ثلاثية الأبعاد تشغل فيها الأيونات أماكن محددة، وأن أى أيون فى هـــذه الشــبكة يمكــن أن يتعرض للإحلال بوساطة أيون آخر مساوٍ له فى الحجم دون تعرض البنية لأى خلل. وحيــث أن المعادن باختلاف أنواعها تتبلور من صهارات تحتوى – إلى جانب أيوناتها الأساســية – على عدد غير محدد من الأيونات الأخرى، لذا فإنها تصبح عرضة لدخول بعض مـــن هــذه الأيونات فى بنياتها البلورية. ولقد قادت هذه المحصلة المهمة الى إدخال تعديل على التعريــف السابق، وينص التعريف الجديد على أن المحاليل "الجامدة هى بلـــورات متجانســة متغـيرة التركيب".

بالنسبة للعلاقات بين ظاهرتى المحلول الجامد والتشابه الشكلى فلم يكن هناك تفريـــق بينهما، وكان الاعتقاد السائد أن جميع المعادن المتشابهة شكليا تكوِّن محاليل جامدة، غير أنــه ثبت مؤخرا أن هناك العديد من الفوارق السائدة بين هاتين الظاهرتين، فالمعـــادن المتشــابهة شكلا قد ينتج وقد لا ينتج عنها محاليل جامدة. فلو افترضنا وجود مركبيـــن أحدهمــا (أ ب) والآخر (ج د) وكان الكاتيون (أ) للمركب الأول يساوى الكاتيون (ج) للمركــب الثــانى فــى الحجم، ونسب أنصاف الأقطار أ : ب و ج : د متقاربة، فإن المعدنين يكونـــان متشــابهين شكلا، ويمكن أن ينتج عنهما محاليل جامدة غير محدودة، كمثال لذلك معدنـــى الفورســتريت

والفاياليت اللذين ينتج عنهما محاليل جامدة غير محدودة والمتمثلة فى سلسلة معادن الأوليفين نظرا لتشابه أنصاف أقطار كل من المغنسيوم والحديد. فى حين لو كان الكاتيون (أ) والأنيون (ب) للمركب الأول أكبر أو أصغر من الكاتيون (ج) والأنيون (د) للمركب الثانى ولكن النسبة أ : ب و ج : د متقاربة، فإن المعدنين يكونان متشابهين شكلا ولكن لا ينتج عنهما محلول جامد. من ناحية أخرى، قد تتكون محاليل جامدة من مركبات غير متشابهة شكلا. فقد لوحظ أن معدنى البيريت (FeS_2) والاسفاليريت (ZnS) غير المتشابهين شكلا يكونان محلولا جامدا، والمتمثل فى ارتفاع نسبة الحديد فى عينات من الاسفاليريت والناجم عن الإحلال المسموح به للحديد. من ذلك يتضح أن التشابه الشكلى ليس كافيا لإنتاج محاليل جامدة كما أنه ليس بالضرورة أن ينتج عن المعادن المتشابهة شكلا محاليل جامدة.

يعتمد حدوث الإحلال الذرى من عدمه على حجم الأيونات وليس لزاما التطابق الكامل فى التكافؤ، حيث يمكن معادلة الخلل الذى قد ينجم عن اختلاف التكافؤات بحدوث إحلال آخر مرادف مثل مايحدث أثناء تكون معادن الفلسبار، فالبلاجيوكليز مثلا الذى يكون خليطا جامدا غير محدود، بسبب إمكانية إحلال الصوديوم الأحادى التكافؤ (Na^+) مكان الكالسيوم الثنائى التكافؤ (Ca^{2+}) أو العكس ويتم معادلة الخلل الحاصل فى التوازن الكهربى الناجم عن هذا الإحلال بإحلال مرادف وبدرجات متفاوته للألومنيوم ثلاثى التكافؤ (Al^{3+}) مكان السليكون رباعى التكافؤ (Si^{4+}).

يلاحظ أن إمكانية حدوث الإحلال الذرى بين العناصر المختلفة التكافؤات ليس مفتوحا، فهناك قاعدة تنص على أن الاختلاف فى التكافؤ لا يجب أن يزيد عن شحنة واحدة فقط، فلا يحدث أى إحلال لو زاد الاختلاف عن ذلك حتى ولو تساوت أنصاف الأقطار. فلم يلاحظ قط أى إحلال للزركونيوم (Zr^{4+}) مثلا مكان المنجنيز (Mn^{2+}) ولا لليتريوم (Y^{3+}) مكان الصوديوم (Na^+) بالرغم من تطابق أنصاف أقطارها. ويرجع ذلك إلى صعوبة معادلة الزيادة فى الشحنات الكهربية التى يمكن أن تنجم عن مثل هذا الإحلال. كما أن هناك حدودا للاختلاف المسموح به فى أنصاف أقطار الأيونات وهو أن لا يزيد فرق الاختلاف بينهما عن 15%. إلى جانب عاملى الحجم والتكافؤ اللذين يقومان بتنظيم الإحلال الذرى للعناصر، هناك عوامل أخرى تتحكم فى درجات الإحلال الذرى قد لا تقل أهمية عن عاملى الحجم والتكافؤ من أهمها:

1- طبيعة البنية البلورية
2- درجة حرارة التبلور

فلطبيعة البنية البلورية تأثير كبير على درجة الإحلال، إذ يمكن أن تستوعب المعادن التى تتميز بنسيج مفتوح إحلالا واسع المجال. ومن أمثلة هذه المعادن معدن الإسبنل ($MgAl_2O_4$)، الذى يسمح نسيجه بإحلال واسع النطاق للعديد من مكوناته. فكثيراً ما تحل عناصر مثل (Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}) محل المغنسيوم وكذلك الـ (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, V^{3+}; Ti^{3+}) محل الألومنيوم جزئيا أو كليا. تنطبق نفس الظاهرة على معادن الأباتيت [$Ca_5(PO_4)_3$ (F,CI,OH)] التى تتميز بنسيج مفتوح يسمح بإحلال للفلور والكلور وأيون الهيدروكسيل مكان بعضها البعض بدون حدود أو يدخل بدلا منها أحيانا أيون الكربونات [$(CO_3)^{2-}$] مكونا الأباتيت الكربوناتى. كما قد يحدث إحلال للكالسيوم بوساطة عناصر مثل Sr, Mn, REE, Na فى حين لا تسمح المعادن ذات النسيج المغلق بحدوث أى إحلال لمكوناتها إلا فى أضيق الحدود. وأحسن مثال لذلك معادن الكوارتز التى تعتبر من أنقى المعادن، حيث إنها لا تسمح عادة بحدوث أى إحلال لأىٍ من مكوناتها الرئيسية.

يقود ارتفاع درجة حرارة تبلور المعدن إلى توسيع نطاق درجة الإحلال، كما قد يقود ذلك إلى حدوث بعض التفاوت المسموح به. فقد يسمح الارتفاع فى درجة حرارة التبلور إلى تجاوز الحدود المسموح بها فى اختلاف أحجام الأيونات الحالة محل بعضها (أى تجاوز فرق الـ 15%). ولقد ساعدت هذه الظاهرة فى تحديد درجة حرارة تبلور المعادن واستخدامها كمقياس حرارى جيولوجى geothermometer. وكمثال لذلك، معادن المجنتيت magnetite التى أظهرت الدراسات احتواءها على نسب متفاوتة من التيتانيوم (Ti) الذى يدخل بالإحلال محل الحديد. وقد لوحظ أن نسبة هذا الإحلال تتغير بتغير درجة حرارة تبلور المجنتيت، وبتحديد العلاقة بين نسبة الإحلال ومعدل الارتفاع فى درجة الحرارة أمكن استعمال هذه الظاهرة لتحديد درجة حرارة التبلور.

يطلق على ظاهرة إحلال أكثر من نوع واحد من العناصر مكان عنصر فى البنية البلورية لمعدنٍ ما المصطلح العام "الإحلال المزدوج diadochy". فتعتبر عناصر الحديد (Fe^{2+}) والزنك (Zn^{2+}) فى حالة إحلال مزدوج diadochic فى نسيج الإسبنل. تطلق هذه

الخاصة على مجموعة من العناصر فى نسيج معدنٍ ما ولكن ليس من الضرورى أن تكـــون كذلك بالنسبة لمعادن أخرى.

يطلق على المحـــاليل الجـــامدة المتعـــددة الـــتراكيب بـــالمحلول الجـــامد الإحلالـــى substitutional solid solution ولقد أشارت الدراسات التى أجريت على بنائيـــات المعـــادن المختلفة إلى وجود نوعين آخرين من المحاليل الجامدة، يعرف أحدهما بالمحلول الجامد البينـــى interstitial solid solution، الذى لا يحدث فيـــه أى إحـــلال لأيونـــات أو ذرات المعـــدن الأساسية بوساطة أيونات أو ذرات أخرى وإنما تدخل ذرات أو أيونات لعناصر غريبـــة فـــى الفراغات المتوافرة فى الخلية. يشيع مثل هذا النوع من المحاليل الجامدة فى بعـــض الفلـــزات التى تستضيف أحيانا، فى الفراغات المتوافرة فى خلايا أنسجتها، بعض الأيونـــات الصغـــيرة الحجم مثل الهيدروجين، الكربون، البورون أو النيتروجين، مكونة المحلول الجـــامد البينـــى. يمكن كذلك حدوث مثل هذا النوع من المحاليل الجامدة فى المعادن ذات الأنسجة المفتوحـــة، بدخول أيونات أو ذرات كبيرة الحجم، وكمثال لذلك معدن الكريستوباليت، أحد أشكال أكســـيد السليكون (SiO_2) الذى يتبلور فى درجات الحرارة العالية، الذى يتميز بنسيجه المفتوح، فلقـــد أشارت التحاليل إلى احتواء معدن الكريستوباليت على نسب عالية من الألومنيوم والصوديـــوم حيث يدخل الصوديوم (Na^+) فى الفراغات المتوافرة فى النسيج المفتوح للكريستوباليت، فـــى حين يدخل الألومنيوم (Al^{3+}) مكان السليكون (Si^{4+}) لمعادلة الخلل الحـــاصل فـــى التـــوازن الكهربى الناجم عن دخول الصوديوم. هناك نوع آخر من المحاليل التى تظهر فـــى البنيـــات البلورية التى بها عيوب فى خلايا أنسجتها والناجمة عن غياب بعض الذرات عـــن أماكنـــها تاركة فراغات فى الخلية. ولقد اتفق على تسمية هذا النوع من المحاليل الجامدة فى المراجـــع المختلفة بالمحلول الجامد الإسقاطى (الغيـــابى) omission solid solution. يعتـــبر معـــدن البايروتيت Pyrrhotite (FeS) أفضل مثال لهذا النوع من المحاليل الجامدة، حيـــث أظـــهرت التحاليل الكيميائية على عينات من هذا النوع من المعادن احتواءه على نسبة من الكبريت أكثر من الكمية اللازمة لصيغته الكيميائية. وجرى تفسير هذه الظاهرة فى الماضى بأنـــه محلـــول جامد من معدن البيريت والكبريت، لكن أثبتت الدراسات الدقيقة على بنية معدن البايروتيت أن الزيادة الظاهرة فى نسبة الكبريت ترجع إلى نقص فى نسبة الحديد الناجم عن غيـــاب بعـــض ذراته عن أماكنها فى الخلية. ويمكن تشبيه وحدة الخلية هنا بحائط يغيب فى أماكن متفرقة منه

بعض من أحجار بنائه تاركة فراغات فى الحائط دون التسبب فى التأثير على بنيته الأساسـية. فغياب بعض ذرات الحديد لم يؤثر على البنية الأساسية للبايروتيت. ولقد ساعد التعرف علـى هذه الظاهرة فى تفسير اختلاف التراكيب الكيميائية لبعض المعادن عـن النسـب المفترضـة بوساطة قانون النسب الثابتة.

مراجع الباب الرابع

Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1962-1963) *Rock-Forming Minerals* (5 vols.). New York: John Willey & Sons.

Evans, R. C. (1964) *An Introduction to Crystal Chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge.

Fleischer, J. (1954) Effect of cation radius in determining crystal structure. *J. Chem. Educ.*, **31**: 450.

Fyfe, W. S. (1964) *Geochemistry of Solids*. New York, McGraw-Hill: (translated into Arabic by M. Nasseif).

Gill, R. (1989) *Chemical Fundamentals of Geology*. London: Academic Div. Unwin Hyman Ltd.

Pauling, L. (1960) *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press.

Powell, R. (1978) *Equilibrium Thermodynamics in Petrology, An introduction*. Harper and Row Ltd.

Wittaker, E. J. W. and Muntus R. (1970) Ionic radii. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **34**: 945-956

Zhdanov, G. S. (1965) *Crystal Physics*, New York: Academic Press, Inc., (500 p.).

لاتنسي الدعاء والصلاه ع النبي ❤

الباب الخامس

جيوكيمياء الصخور النـــــارية

♦ الصهارة السليكاتية

*مصدر الصهارة *العمليات المتسببة فى تغير التركيب الكيميائى للصهارة

♦ التركيب الكيميائى للصخور النارية

*التحليل الكيميائى للصخـــور الناريـــــة *الـــتركيب الكيميــائى للصخـــور النــــارية

♦ العنـــاصر النـــــزرة

*قواعد انفصال العناصر من الصهارة *توزيع العناصر النزرة بين المعادن

*وفرة العناصر النزرة فى الصخور النارية *الســـلوك الجيوكيميـــــــائى للعناصر النزرة *العنـــاصر النزرة وعلاقتـــها بالوضع التكتونـــى لنشـــأة الصخور النارية.

تُشكل الصخور النارية أكثر من تسعين فى المائة من صخور القشــرة الأرضيــة، وتعد صخر المنشأ أو الصخر الأم لكل الصخور الأخرى. ويشكل أصل الصخور النارية أحد الموضوعات الشيقة والمثيرة لكثير من المناقشات الحيوية والجدل العلمى الموضوعى الــذى يميز علم الجيولوجيا بشكل عام. ويعود كثير من الاختلافات، المتسببة فى هذا الجدل أساســا، إلى قصور فى الإحاطة بكثير من الحقائق العلمية عن باطن الأرض والعمليــات التــى تتم داخلها. ولعل أكبر دليل على ذلك هو عدم اكتشاف العمليــة الأساســية وراء نشــأة معظــم الصخور النارية ـــ ونقصد بها تكتونية الألواح الأرضية plate tectonics رغم ضخامتــها وأهميتها ـــ حتى حوالى عام 1965 ميلادية. وقد تحقق هذا الاكتشاف وغيره من المعـــارف الجيولوجية الهامة بفضل توافر كم هائل من البيانات والحقائق نتيجة التطور التقنى الذى طـوأ على أجهزة القياسات الجيوفيزيقية والتحاليل الجيوكيميائية ووسائل الاستشعار عن بعد. كمـــا لعبت الحاسبات الإلكترونية دورا كبيرا فى معالجة هذه البيانات والخروج منها باســـتنتاجات متكاملة.

وتلعب التحاليل الجيوكيميائية للصخور النارية دورا أساسيا فى توفير المعلومات عن التركيب الكيميائى والمعدنى لصخور القشرة الأرضية، ويتوافر حاليا عشرات الآلاف من هذه التحاليل التى تغطى ليس فقط كل القارات ولكن تمتد إلى قيعان البحار والمحيطات، وتشـــمل كافة الأنواع الشائعة والنادرة والسطحية والجوفية والقديمة والحديثة من الصخور. وتعد هــذه التحاليل ثروة علمية متنامية لا تقل أهميتها مع الزمن، شأن الكثير من فروع العلوم الأخـرى، بل تزداد قيمتها بما يتناسب مع ما يبذل فيها من جهد فى جمع العينات، والتــأكد مــن دقــة وصحة طرق التحاليل وتوثيق البيانات ونشرها فى الأوساط العلمية. وتشكل هذه المعلومـــات حاليا قاعدة بيانات ضخمة يعكف عليها علماء الجيولوجيا فى كل أنحاء العالم يحاولون الربــط بينها ومعالجتها بطريقة منهجية تكفل الخروج بأكبر قدر مـــن الاســتنتاجات والتصــورات والنماذج عن توزيع العناصر فى القشرة الأرضية والأنماط والعمليات التى تحكم ذلك.

الصهارة السليكاتية

تمثل الصهارة السليكاتية magmatic silicate melt مادة المنشأ لمعظم الصخور النارية، تلك الصهارة التى نراها فى صور حمم تندفع من فوهات البراكين أو تفيض من تشققات فى الأرض؛ وإن كان الجزء الأكبر منها لا يصل إلى سطح الأرض، بل يتجمد داخلها ليكون الصخور النارية الجوفية plutonic rocks. وتتكون الصهارة magma عادة من خليط سليكاتى تتراوح حرارته بين حوالى 500 و 1200 °م، وهى تعد من الموائع fluids التى تحتوى على نسب متفاوتة من المواد الصلبة والسائلة والمتطايرة وتتميز بحركية mobility تتناسب مع درجة لزوجتها. وتعتمد اللزوجة إلى حد كبير على التركيب الكيميائى للصهارة ومحتواها من المواد السائلة والمتطايرة، وكذا على درجة حرارتها، وتتحكم جميع هذه العوامل بالتالى فى إمكانية وصول الصهارة إلى سطح الأرض أو توقفها عند أعماق مختلفة. ورغم إمكانية تحديد التركيب الكيميائى للصهارة عن طريق تحليل نواتج تجمدها، إلا أن مثل هذه التحاليل لا تعطى الصورة الحقيقية لهذا التركيب بسبب فقدان الصهارة فى معظم الأحوال لأحد أهم مكوناتها عند التجمد ونقصد به المواد المتطايرة.

تشير التحاليل الكيميائية الموثقة لعينات الصخور الفيضية extrusive rocks ـــ التى تمثل نواتج تجمد أنواع مختلفة من الصهارة النابطة فى أماكن متفرقة من العالم، وفى بيئات تكتونية متنوعة ـــ إلى تنوع كبير ومدى واسع من التغير فى التركيب الكيميائى. يثير هذا التغير الكثير من التساؤلات مثل:

- هل هناك صهارة أولية واحدة تنشأ عنها كل أنواع الصهارات الأخرى؟
- هل هناك مصدر واحد لها أم هناك أكثر من مصدر؟
- إذا كان المصدر واحدا، فلماذا إذن تتعدد وتتباين التراكيب الكيميائية عندما تصل الصهارة إلى سطح الأرض أو تتجمد فى أماكن وأعماق مختلفة بداخلها؟
- إذا كانت هناك عدة أنواع من الصهارة الأولية من أكثر من مصدر، فما هى العلاقة بين ذلك وبين تنوع التركيب الكيميائى؟

- ثم هل يتغير التركيب الكيميائى للصهارة أثناء صعودها من الأعماق التى تتكون فيها إلى المستويات التى تتجمد عندها؟ وإذا كانت الإجابة بنعم فما هى أسباب هذا التغير؟ وكيف يحدث؟.

الإجابة على هذه الأسئلة ليست سهلة لأنها بالضرورة إجابات استنتاجية، وبالتالى فهى عرضة للمناقشة والنقد والتغير. ورغم أن إجابة هذه التساؤلات سوف تستدرجنا بالضرورة إلى علم الصخور النارية بمفهومه الواسع، إلا أننا سنحاول باختصار الإجابة عن بعض مما نراه ضروريا كخلفية علمية أساسية لهذا الباب. ولعلنا نلاحظ أن مجمل هذه التساؤلات يدور حول أمرين:

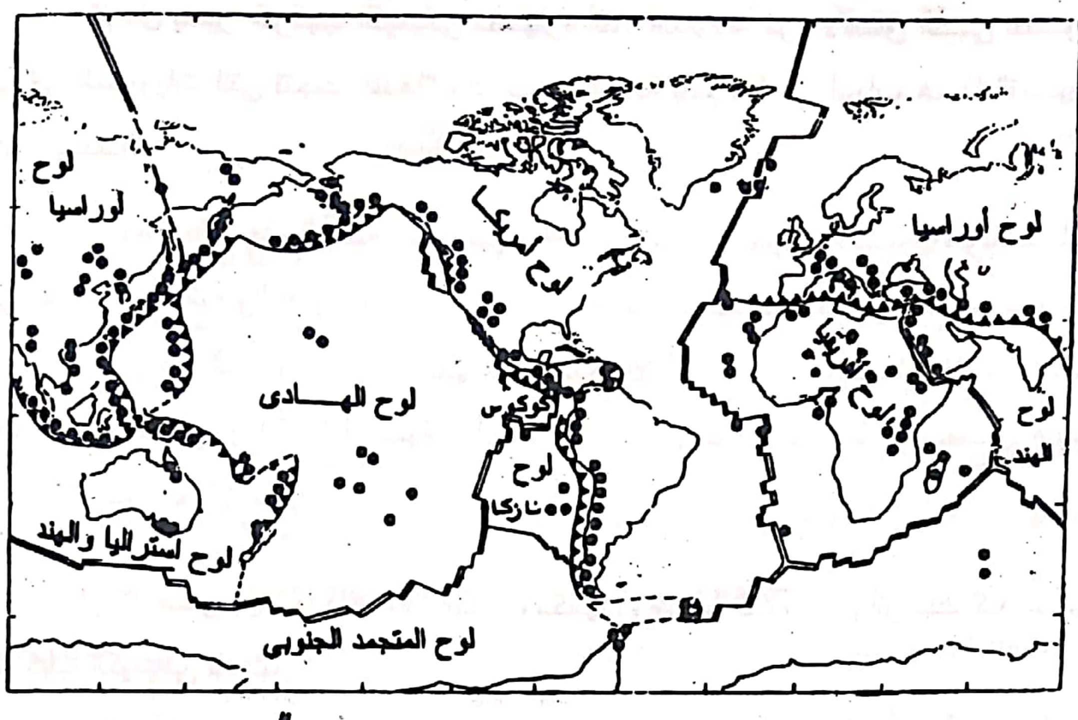
1- المصدر ويشمل ذلك مادة المنشأ ومكانها ووضعها التكتونى، وأثر ذلك كله على التركيب الكيميائى للصهارة.

2- عمليات التى يتم من خلالها تغير التركيب الكيميائى للصهارة الأولية.

مصدر الصهارة

لاحظ علماء الجيولوجيا أن التوزيع الجغرافى لمواقع خروج الصهارة من الأرض (البراكين والتشققات) ليس عشوائيا بل يتبع نمطا معينا كما يظهر من شكل 5-1. يلاحظ من هذا التوزيع أن أكثر من 90% من أماكن الأنشطة النارية حاليا مرتبط بحواف الألواح plate margins التى تشكل فى مجموعها الغلاف الصخرى lithosphere للأرض. يبلغ عدد هذه الألواح حوالى اثنى عشر لوحا تتراوح فى سمكها من بضعة كيلومترات فى جوار الأعراف الوسط محيطية mid-oceanic ridges إلى أكثر من 200 كيلومتر تحت المناطق القارية المستقرة، فى حين تمتد الأبعاد الأفقية التى تغطيها هذه الألواح إلى آلاف الكيلومترات. يشمل الغلاف الصخرى جزءا من الوشاح العلوى وكل القشرة الأرضية. تتحرك هذه الألواح فوق الغلاف اللدن asthenosphere الذى يسفلها بسبب تيارات الحمل أو الانسياب اللدن (البلاستيكى) داخل هذا الأخير.

ينتج عن حركة الألواح خمسة أنواع من البيئات التكتونية هى:



شكل 5–1 خريطة تكتونية للعالم توضح توزع الأنشطة البركانية الحديثة وارتباطها بالألواح التكتونية. حواف الألواح عن كوندى (Condie 1982) ومواقع الأنشطة البركانية عن بست (Best 1982) والخريطة المجمعة عن ويلسن (Wilson 1989).

1– بيئة حواف الألواح البنّاءة constructive plate margins وهى التى يصحبها تكوُّن وخروج صهارة تضاف إلى مناطق تباعد حدود الألواح عن بعضها البعض وتشمل مناطق الأعراف الوسط محيطية ومراكز الانتشار خلف الأقواس back-arcs spreading centers.

2– بيئة حواف الألواح الهدّامة destructive plate margins وهى التى يصحبها اندساس أجزاء من القشرة المحيطية فى مناطق انضواء الحدود اللوحية subduction plate boundaries وتشمل بيئات الأقواس الجزيرية island arcs وبيئات الحواف القارية النشطة active continental margins.

3- بيئة داخل الألواح المحيطية within oceanic plates وتشمل الجزر المحيطية oceanic islands مثل جزر هاواى.

4- بيئة داخل الألواح القارية within continental plates وتشمل مناطق الطفوح البازلتية القارية مثل حرات الجزيرة العربية وهضبة دكا بالهند.

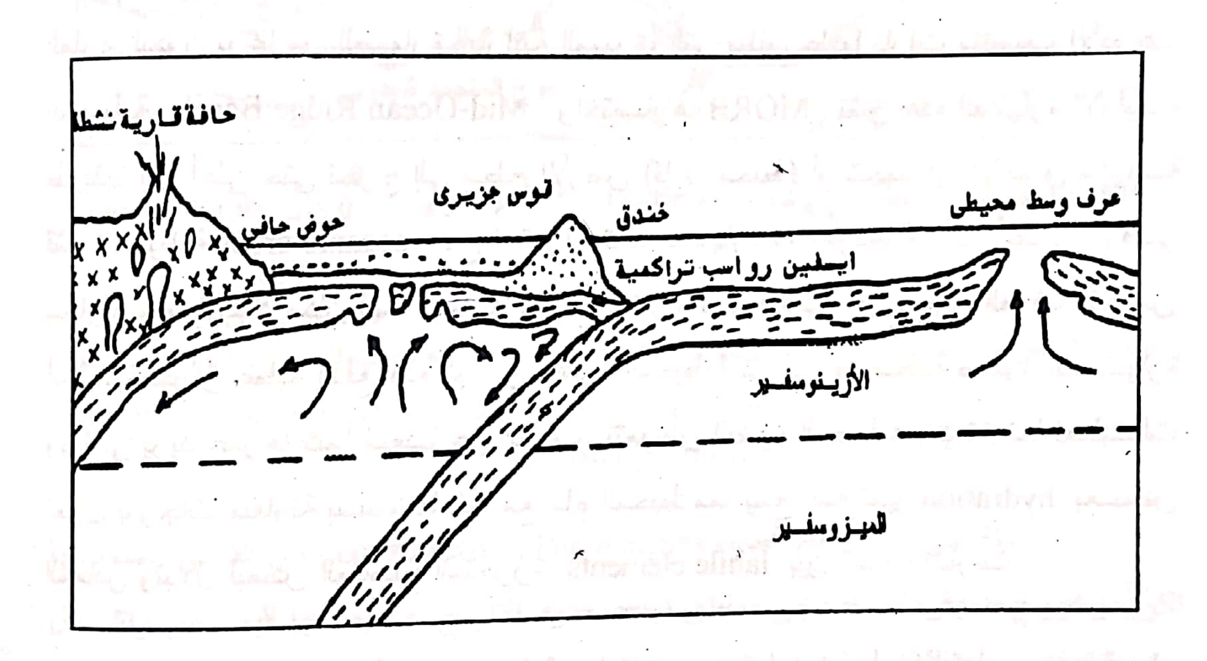
5- بيئة تصادمية collision وتشمل مناطق تصادم الألواح القارية مثل مناطق جبال الهمالايا.

تتولد الصهارة فى جميع هذه البيئات، ولكن من ناحية الكم تعد البيئة الأولى – البناءة – أكثرها عطاء. فى هذه البيئة يحدث انصهار جزئى partial melting لمواد الوشاح العلوى لتكون نوعًا من الصهارة البازلتية المميزة، التى يطلق عليها بازلت منتصف الأعراف المحيطية Mid-Ocean Ridge Basalt واختصارها MORB . تشق هذه الصهارة الأولية طريقها إلى أعلى حتى تخرج إلى سطح الأرض (قاع المحيط) أو تتجمد فى الأعماق مكونة قشرة محيطية oceanic crust. مع استمرار تولد الصهارة وصعودها إلى أعلى، وفى محاولة منها لإيجاد مكان لها، فإنها تقوم بدفع القشرة القديمة بعيدا عن محور العرف دفعا من أسفل. وبتكرار عملية الدفع هذه نجد أن القشرة المحيطية تتباعد عن منطقة صعود الصهارة وبالتالى يزيد عمرها كلما ابتعدنا عن العرف. تتعرض القشرة المحيطية بعد تكونها لعمليات تحول بدرجات متفاوتة بسبب تفاعلها مع ماء المحيط مما ينتج عنه تميؤ hydration بعض المعادن وتبادل لبعض العناصر المتحررة labile elements بين الماء والبازلت.

يصاحب تحرك الألواح المحيطية زيادة فى برودتها وسمكها وكثافتها، وعند التقاء حواف الألواح المتداخلة يبدأ أحد الألواح الأكثر كثافة فى الاندساس أو الغوص مرة أخرى فى الوشاح عند ما يسمى بنطق الانضواء subduction zones (شكل 5-2).

عند اندساس القشرة المحيطية البازلتية، وما يعلق بها من رواسب بحرية لم تكشط، فى الخندق trench تزداد حرارتها، ومع غوصها أكثر فى الوشاح تبدأ المعادن المتميئة hydrated فى التخلص من مائها. وعند درجة حرارة معينة، تبدأ عملية انصهار جزئى يتكون نتيجة لها صهارة تكون فى غالبيتها أكثر ثراء بالسليكا والماء عن البازلت المحيطى الأولى المتكون فى الأعراف. تصعد الصهارة المتكونة شاقة طريقها فيما يسمى بالإسفين

الوشاحى mantle wedge الذى يعلو الكتلة المندسة، وهناك قد تحدث عملية انصهار جزئى أخرى. تتصاعد الصهارة البازلتية الغنية بالماء فى القشرة بسبب اختلاف الكثافة مكونة ما يعرف بغرف الصهارة magma chambers حيث يحدث لها عملية تمايز ينتج عنها أنواع من الصهارة أكثر ثراءً بالسليكا. ويلاحظ هنا أن النشاط البركانى يكون شديد التفجر فى مثل هذه البيئات، بسبب احتواء الصهارة على كميات كبيرة من المواد المتطايرة (بخار الماء). تحتل هذه البيئة الموقع الثانى فى الأهمية من حيث كمية الصهارة المتولدة فيها، وهى تشمل معظم البراكين النشطة القريبة من سطح الأرض، كما تشمل تقريبا كل أماكن الزلازل ذات البؤر العميقة والمتوسطة.



شكل 5-2 شكل تخطيطى يصور البيئات التكتونية المختلفة لتكون الصهارة الأولية.

ويترتب على تداخل الألواح أنماط من النواتج الصهيرية غير المتماثلة أو المستقطبة الاتجاه فى الألواح المعتلية overriding plates. فإذا انضوت ألواح محيطية تحت أخرى مماثلة، فإنه ينتج عنها سلسلة من الجزر البركانية على شكل قوس أو ما يعرف بالأقواس الجزيرية island arcs مثل الجزر الإندونيسية. أما إذا انضوت ألواح محيطية تحت ألواح قارية، فتتكوَّن حافة قارية نشطة active continental margin ، مثل الحافة الغربية لقارة أمريكا الجنوبية حيث تتكون جبال الأنديز الشهيرة. ورغم تشابه عملية تولد الصهارة

فى هاتين البيئتين فى كونها نتيجة عملية انضواء، إلا أن البيئة الثانية أكثر تعرضا لحدوث تغير فى الخصائص الجيوكيميائية للصهارة بسبب تعرضها للتلوث contamination بصخور القشرة القارية. يحدث أحيانا انتشار ثانوى أو تباعد لقاع البحر seafloor spreading خلف الأقواس البركانية volcanic arcs مما ينتج عنه تكون أحواض حافية marginal basins أو خلف ـ قوسية، ويلاحظ أن العمليات التى تحدث هنا شبيهة بتلك التى تحدث عند أعراف وسط المحيطات ولكن الخصائص الجيوكيميائية للصهير البازلتى الناتج تكون أكثر تعقيدا لأنها تجمع بين خصائص الصهارات المتكونة عند كل من الحواف الهدامة والبناءة.

إذا عدنا إلى الشكل 5-1 سنلاحظ وجود عدد من مراكز الأنشطة النارية الحديثة على مسافات بعيدة جدا عن حواف الألواح مكونة أقاليم بركانية ضمن الألواح intra- or within-plate. تعطى الأنشطة النارية الحالية ضمن الألواح القارية كميات محدودة من النواتج النارية التى تتركز فى مناطق الأخاديد rift zones داخل القارات مثل أخدود شرق إفريقيا، ولكن يبدو أن هذه البيئة كانت أكثر نشاطا فى الماضى عندما تكونت أقاليم الطفوحات البازلتية القارية التى سبقت عملية تجزؤ القارات وتباعدها.

مما سبق، يتضح أن الوشاح العلوى هو الوعاء الرئيس الذى يعد فيه وتنشأ منه الصهارة الأولية لغالبية الصخور النارية، وهى عادة صهارة قاعدية (بازلتية) أو فوق قاعدية فى التركيب، بغض النظر عن البيئات أو الأماكن التى تتكون فيها. قد يحدث فى مناطق الانضواء اختلاط هذا الصهير بنواتج انصهار ما يعلق بالقشرة المحيطية المندسة من رواسب قاع المحيط فيتكون صهير أكثر ثراء بالسليكا. وتتسبب عدة عمليات بعد ذلك فى تغير التركيب الكيميائى للصهارة لتعطينا هذا المدى الواسع من الصخور النارية المنتشرة فى الأرض.

العمليات المتسببة فى تغير التركيب الكيميائى للصهارة

هناك قبول عام بأن العمليات التى تحدد التركيب النهائى للصهارة هى :

1- الانصهار الجزئى لمادة الوشاح.

2- التمايز الصهيرى للصهارة الأولية المتكونة فى العملية السابقة، ويشمل عمليات التبلور التجزيئى، والخلط أو المزج الصهيرى، والتلوث القشرى crustal contamination.

ويلاحظ أن هناك عوامل (وليس عمليات) أخرى تسهم فى تحديد التركيب الصهيرى مثل العمق الذى ينشأ عنده الصهير والتركيب الكيميائى والمعدنى للمصدر، إذ إن عدم تجانس الوشاح يعد أمرا مؤكدا الآن، كما أنه يختلف من وضع بنائى إلى آخر أو من بيئة تكتونية إلى أخرى.

وتشير الدراسات الجيوفيزيقية إلى أن الوشاح العلوى للأرض يمتد من فاصل موهو Moho discontinuity إلى عمق 670 كم (انظر شكل 2-9 عن بنائية الأرض، الباب الثانى)، ويكون تحت الظروف العادية فى حالة جامدة solid state بشرط خلوه تماما من الماء. ويبدو أن الصهير الأولى يتولد أو ينشأ داخل مدى محدود من هذا العمق يتراوح بين 100- 200 كم فى أعلى الوشاح العلوى، وإن كان تحديد هذا العمق بدقة مازال يلقى بعض الصعوبات. وهناك شواهد على أن صخورا معينة، مثل الكمبرلايت تنشأ فى أعماق تتجاوز 200كم. كذلك تشير بعض الدراسات الجيوكيميائية والنظائرية إلى اختلاف التركيب الكيميائى للوشاح العلوى عن بقية الوشاح خاصة فى كونه مُستنفدا من depleted العناصر النزرة غير المتوافقة incompatible. ويعتبر تكون القشرة القارية مسؤولا عن عملية الاستنفاد التى حدثت لهذه الطبقة فى حين ظلت الطبقة الأعمق ـ الوشاح السفلى ـ أكثر ثراءً بتلك العناصر.

تعرفنا فى الباب الثانى أن الوشاح العلوى يتكون بشكل عام من معادن الأوليفين ـ الكلينوبيروكسين ـ الأورثوبيروكسين ـ الجارنت بترتيب تنازلى حسب وفرتها. قد توجد أحيانا معادن أخرى بنسب صغيرة مثل الفلوجوبيت والأمفيبول، وهى رغم قلة كمياتها، فإن لها أهمية كبيرة فى كونها تؤكد إمكانية وجود بعض الماء فى الوشاح العلوى. وتؤثر نسب المعادن المختلفة فى الوشاح كثيرا على قدرته فى توليد صهارة أولية، لذلك توصف طبقة الوشاح العلوى أحيانا بأنها خصبة fertile أو ثرية إذا كانت نسبة الكلينوبيروكسين إلى الأوليفين عالية، وأحيانا بأنها عقيمة أو قاحلة barren إذا كانت نسبة الأوليفين هى الأعلى. من هذا يتضح أن التركيب الكيميائى للصهارة الأولية قد يختلف بسبب اختلاف التركيب المعدنى أو الكيميائى لمادة الوشاح. ولكن، نظرا لأن هذه الاختلافات تكون عادة محدودة، فإن

دورها أو تأثيرها يكون أيضا محدودا، ويظل الدور الأكبر والأهم للعمليات اللاحقة التي تؤدى دورها على النحو التالي:

الانصهار الجزئى

يطلق مصطلح الانصهار الجزئى partial melting أو partial fusion على أى عملية ينتج عنها صهارة تقل كميتها عن كمية المادة الأولية التى اشتقت منها، ويتفق معه فى نفس المعنى مصطلح "التسيل" أو التمثّل الصهارى anatexis . تحتاج مادة الوشاح الصلبة إلى نذر يسير من الماء حتى تبدأ عملية الانصهار الجزئى. فمثلا إذا توافر فى الوشاح العلوى ماء بنسبة 0.04 % وزنا أمكن تكون صهارة مجماتية بنسبة حوالى 1% عند عمق يتراوح بين 100-200 كم. ونظرا إلى أن توافر كميات أكبر من الماء أو المواد المتطايرة غير محتمل فى هذه البيئة، فلابد من وجود عامل آخر يتسبب فى إحداث انصهار جزئى بنسب تتراوح بين 5 -30% وهو المعدل المقدر حدوثه فى الوشاح العلوى. هناك عدة احتمالات ترفع من معدلات تكون الصهارة منها:

- حدوث اضطرابات حرارية شاذة فى أماكن تكون الصهارة.
- إضافة بعض المواد المتطايرة للكيان تكون قد توافرت أو صعدت من الوشاح السفلى (غير المستنفد).
- حدوث تراخٍ أدياباتى (فى الضغط مع ثبات الحرارة) adiabtic decompression.

ورغم الغموض الذى يحيط بالعمليات التى تحدث فى الوشاح لعدم إمكانية مضاهاتها تجريبيا، إلا أن الاحتمال الأخير هو أكثرها قبولا لإحداث انصهار جزئى على نطاق يكفى لتولد كميات كبيرة من الصهارة. ويكاد يكون من المتفق عليه أن انصهار مادة الوشاح الصاعدة بفعل تحرر الضغط pressure-release هى العملية الأكثر حدوثا والمتسببة فى تكوين الجزء الأكبر من الصهارة التى تصل إلى سطح الأرض. يحدث التراخى فى الضغط بسبب صعود الصهارة إلى أعلى نتيجة إختلاف كثافتها عن الوسط المحيط الجامد.

هناك نوعان من التصور لما يحدث للصهارة عند تكونها فى الوشاح:

1 أن يستمر تفاعلها مع الفضالة البلورية crystalline residue وتصل معها إلى حالة اتزان حتى تحين لحظة التفارق segregation، أى إن التركيب الكلى للكيان يظل بدون تغير حتى هذه اللحظة.

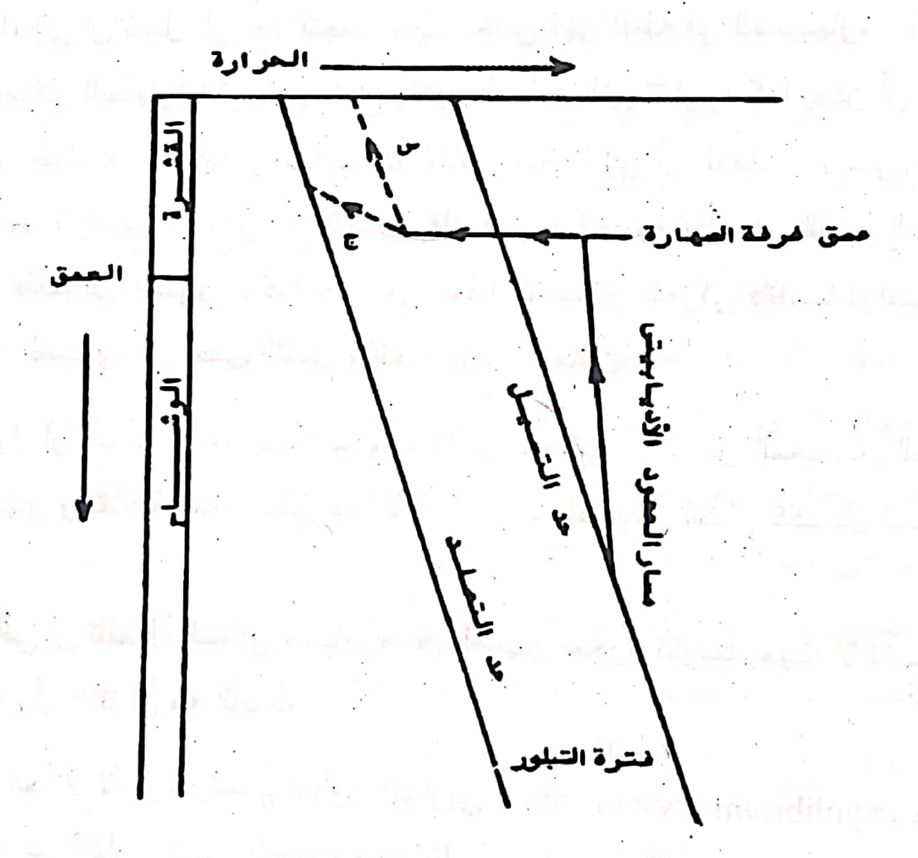
2 أن تتم إزالتها باستمرار من الكيان بمجرد تكونها وبالتالى لا تتمكن من التفاعل أو الاتزان مع الفضالة البلورية، وبديهى أنه فى مثل هذه الحالة يكون التركيب الكلى للكيان دائم التغير.

من المرجح أن كلا التصورين يمكن حدوثه، ولكن فى المراحل الأولى لا تكفى الكميات المنصهرة من مادة الوشاح لتنفيذ عملية التفارق، وذلك لأن نفاذية الوشاح تكون أقل من الحد الذى يسمح بتحرك الصهارة وبالتالى يسود التصور الأول. عند وصول نسبة الكمية المنصهرة إلى حد معين (حوالى 7%) تبدأ قطراتها فى الاتصال بعضها البعض مكونة شبكة من العروق الصهيرية فى تشققات البريدوتيت المتشوه، عندها تتمكن من الحركة والصعود، وهنا إما أن تنفصل على شكل صهارة بازلتية أو توالى صعودها إلى أعلى مسببة مزيدا من الانصهار حتى تسمح لها الظروف بالانفصال على شكل صهارة بازلتية تختلف فى تركيبها الكيميائى عن سابقتها، ويتوالى انفصال الصهارات البازلتية "الأولية" التى يعتمد تركيبها على نسبة الانصهار التى حدثت فى مادة الوشاح، التى لا تتجاوز عادة 30%. وهكذا نرى كيف تتسبب الاختلافات فى التركيب الكلى والمعدنى لمادة الوشاح وكذلك العمق الذى تحدث عنده عملية الانصهار الجزئى ونسبة الصهير المتكون فى إحداث أول اختلاف يقود إلى تنوع الصهارة الأولية التى تصل إلى سطح الأرض. وفى الأجزاء التالية سوف نرى كيف تتنوع هذه الصهارات بين صهارة كمبرليت وصهارة بازلت قلوى وبازلت ثوليتى وربما أيضا أندزيت.

التمايز الصهيرى

مع تقدم الصهارة الأولية من أماكن تفارقها عند عمق 50–100 كم إلى مستويات أعلى فى الأرض تبدأ فى البرودة والتجمد، ومن المعلوم أن عملية تجمد الصهارة لا تتم دفعة واحدة عند درجة حرارة معينة، بل يتتابع انفصال المعادن الصلبة على مدًى واسع من درجات الحرارة (شكل 5–3). ويطلق على الحرارة التى يبدأ عندها الصهير فى التبلور جد

التسيل liquidus وتلك التى يكتمل عندها التبلر حد التجمد solidus. يتغير حدا التسيل والتجمد بتغير الضغط، وعلى ذلك يظهران عادة على شكل منحنيات تعبر عن أبعاد هذا التغير. يظهر من شكل 5 -3 أن المراحل الأولى لارتفاع الصهارة تتم تحت ظروف حرارية محدودة التغير (أدياباتية adiabatic). لذلك، فإنه من المستبعد حدوث تبلور لصهارة بازلتية قبل الوصول إلى عمق القشرة الأرضية، ولكن ما أن تصل هذه الصهارة إلى صخور القشرة ذات الكثافة الأدنى حتى تفقد قدرتها على الطفو buoyancy أو الاستمرار فى الصعود وتسكن فى مكانها ــ أو تكاد ــ مكونة غرفة للصهارة magma chamber. تبدأ الصهارة فى هذه الغرفة فى البرودة بفقدان الحرارة إلى صخور القشرة المحيطة بها وما أن تصل فى برودتها إلى ما دون حد التسيل حتى تبدأ البلورات فى الانفصال. ومع زيادة البرودة تزداد كمية البلورات المتكونة التى تبقى معلقة فى الصهير.



شكل 5-3 تصور تخطيطى لمسار صعود صهارة بازلتية إلى سطح الأرض وعلاقتها بفترة التبلور. (س: مسار الصخور السطحية ، ج منبار الصخور الجوفية).

عن: ويلسون (Wilson 1989).

إذا حدث بعد ذلك إمداد لغرفة الصهارة بدفعة أخرى من الصهارة الأولية، فقد تتسبب فى إحداث تفجر بركانى تخرج فيه الصهارة المحملة بالبلورات لتكون صخرا ذا نسيج سماقى (بورفيرى porphyritic) يسلك المسار "س" فى الشكل 5-3. وقد يحدث تجمد كامل للصهارة داخل القشرة فتكون صخرا جوفيا أو متوسط التموضع hypabyssal كما فى المسار "ج". وسنحاول فيما يلى باختصار إلقاء الضوء على كل من هذه العمليات أو الاحتمالات ومدى مساهمتها فى تغير التركيب الكيميائى للصهارة الأولية.

التبلور التفاضلى

يتضح مما سبق أنه عند انخفاض درجة الحرارة عن حد التسيل فإن الصهارة لا تتجمد إلى الحالة المعدنية دفعة واحدة، بل يبدأ أحد المعادن فى الانفصال، ثم يلحق به ثان، ثم ثالث، وهكذا، إلى أن نصل إلى حد التجمد، حيث تختفى آخر نقطة فى الصهارة. ويتحكم التركيب الكيميائى للصهارة الأولية فى نوع وتتابع المعادن التى تتبلور، كما يمكن أن يلعب الضغط الكلى السائد دورا هاما فى تحديد هذا التتابع. ونظرا إلى أن المعادن التى تنفصل تختلف عادة فى تركيبها الكيميائى عن الصهير فإن النتيجة الحتمية لذلك هى التغير المستمر فى التركيب الكيميائى للصهير. وكما حدث فى عملية الانصهار الجزئى فإننا نواجه فى مرحلة وجود الصهارة بين حدى التسيل والتجمد بأحد احتمالين :

- **الأول** أن يحدث التبلور تحت ظروف اتزانية، بمعنى أن تستمر المعادن المتبلورة ملامسة للصهير ومتفاعلة معه، ويبقى تبعا لذلك التركيب الكيميائى للكيان ككل ثابت دون تغير.
- **الثانى** أن تنفصل المعادن المتبلورة عن الصهير بمجرد تكونها بحيث لا تتاح لها فرصة التفاعل أو الاتزان مع الصهير.

فى الحالة الأولى، وتسمى التبلور التوازنى equilibrium crystallization، يكون الصخر الناتج عن التبلور النهائى للصهارة مطابقا فى تركيبه الكيميائى الكلى لتركيب الصهارة الأولية. فإذا كانت هذه الأخيرة صهارة بازلتية نتج عنها صخور بازلت أو دوليريت أو جابرو أو إكلوجيت تبعًا لعمق مكان التبلور. فى الحالة الثانية، وتسمى تبلور تجزيئى fractional crystallization، يترتب على انفصال المعادن المتبلورة تكوُّن صخور متباينة

التركيب الكيميائى. فمثلا، إذا كانت الصهارة الأولية بازلتية فقد تتكون صخور فوق قاعدية فى البداية غنية بالمغنيسيوم والحديد تليها صخور قاعدية ثم متوسطة كالأندزيت أو الداسيت، أو حمضية كالريوليت، وهى صخور تزيد فيها نسب السليكون والألومنيوم والعناصر القلوية نتيجة تغير التركيب النهائى للصهارة قبل الوصول إلى حد التجمد.

يلاحظ أن التبلور التفاضلى لا يعنى بالضرورة طريقة معينة لانفصال المعادن عن الصهارة إذ يتم هذا عن طريق عدة بدائل قد تشمل واحدة أو أكثر من العمليات التالية:

1- الاستقرار التجاذبى للبلورات gravitational crystal settling .
2- انفصال فيضى أو سريانى flowage separation
3- ترشيح ضغطى filter pressing
4- تمايز بالحمل الحرارى convective fractionation

ويمكن الرجوع إلى كتب علم الصخور النارية لمزيد من التفاصيل عن هذه العمليات ودور كل منها فى عملية التبلور التفاضلى.

تخضع عملية التبلور التفاضلى إلى ما يعرف بقاعدة الصنف phase rule التى تسهم فى التنبؤ بسلوك الصهارة عند برودتها، وبنوعية المعادن التى تنفصل منها، وتتابعها، ونسبها. ويمكن الرجوع إلى الباب الثالث وإلى كتب علم الصخور النارية لمعرفة المزيد عن هذه القاعدة الهامة التى وفرت أساسا جيدا لفهم جيوكيمياء الصخور النارية. وقد استطاع العالم الأمريكى بوين Bowen أن يستغل القاعدة فى إيضاح الطريقة التى يتم بها تغير التركيب الكيميائى للصهارة أثناء عملية تبلورها، واستنتج بالتالى تتابع تبلور المعادن الأساسية من صهارة قاعدية (غنية بالحديد والمغنسيوم وقليلة السليكا) وصاغ ذلك فيما عرف بتسلسل بوين للتفاعل Bowen reaction series الذى رتبه على النحو التالى:

← *انخفاض فى درجة الحرارة* ←

أوليفين ← بيروكسين ← أمفيبول ← بيوتيت

(فلسباربوتاسى – كوارتز)

بلاجيوكليز كلسى ← بلاجيوكليز صودى

تشكل المعادن المافية فـي الصـف العلـوى تسلسـل تفـاعل متقطـع أو غـير متصـل discontinuous reaction series، بمعنـى أنـه بـانخفـاض درجـة حـرارة الصهـارة، وما لم ينفصل المعدن المتكون أولا عن الصهـارة، فإنـه ينتج عن تفـاعله مع الصهير المتبقى تكـون المعدن الذى يليـه فى الصف. ويتم هذا التفـاعل عند درجـة حرارة معينـة أو فى مدى محدود جـدا من التغير الحـرارى. وتوضيحـا لذلـك فـإن الأوليفين يتبـلور فى أول مراحـل التجمد ومع استمرار انخفـاض الحـرارة يتفـاعل الأوليفين مع الصهير مكونا معـادن البيروكسين الغنيـة بالمغنسيوم والحديد (والكالسـيوم) مثل الأوجيت. وهذا الأخير يتفاعل مع الصهير ليكون الهورنبلنـد الذى يتفـاعل بـدوره مع الصهير ليكون البيوتيت. يلاحظ أن كل مجموعـة من هـذه المعـادن تختلـف فـى تركيبـها الكيميـائى، وترتيب البنيـة البلوريـة، ومعظم الخواص الفيزيقية عن سـابقتها، مما يبرز الاسم الذى أطلق عليها كتسلسل غير متصل. على النقيض من هذا التسلسل، فـإن معادن مجموعة البلاجيوكليز فى الصف السفلى تكون ما يسمى بتسلسـل تفـاعل متصـل continuous reaction series وفيه تتفاعل البلورات المتكونة باستمرار مع الصهير، ما لـم تنفصل، حتى يتم التجمـد الكامل، ولا تتغير أثناء هذا التفـاعل نوعيـة المعـدن أو بنيتـه البلورية، إنما يلاحظ أن جميع معادن هذه المجموعة متشابهة فى البنية البلورية، وفى كثـير من الصفات الفيزيقية، رغم الاختلاف التدريجى فى التركيب الكيميائى. أمـا عـن معـادن الكوارتز والفلسبار البوتاسى التى تقع فى نهايتى السلسلتين، فإنهما لا ينتميان لأى من هـاتين المجموعتين، بمعنى أنهما لا يتكونان بالضرورة نتيجة تفاعل معادن مبكـرة التبلـور مـع الصهير، ولكنهما يتكونان عادة من السائل المتبقى إلى قرب نهاية عملية التجمد. وتعتمد كمية السائل المتبقى على التركيب الأولى للصهارة، وعلى كفاءة عملية الفصل التى تتـم للمعـادن مبكرة التبلور، مثل الأوليفين، فكلما زادت الكمية المنفصلة منه ارتفعت نسـبة السـليكا فـى الصهير المتبقى.

إذا تتبعنا التغيرات الكيميائيـة المصاحبة لتسلسل بوين كما أوردها ميزون ومـور (Mason & Moore 1982) نلاحظ التالى:

1- ارتفاع تدريجى فى نسبة السليكون : أكسجين، ففى التسلسل المتقطع تزيد النسبة من 4:1 فى الأوليفين إلى 3:1 فى البيروكسين إلى 11:4 فى الأمفيبول إلى 5:2 فى البيوتيت، أما فى التسلسل المتصل فتزيد النسبة من 4:1 فى الأنورثيت إلى 8:3 فى الألبيت.

2- زيادة عامة فى تعقد البنية السليكاتية، فمن رباعيات أوجه tetraherda منفصلة فى الأوليفين إلى سلسلة منفردة فى البيروكسين إلى سلسة مزدوجة فى الأمفيبول إلى بناء صفائحى فى الميكا. تعكس هذه التغيرات ما يحدث للصهير السليكاتى من زيادة تشابك رباعيات أوجه السليكا silica tetrahedra مع انخفاض الحرارة. يترتب على نمو البناء البلورى بهذا الشكل زيادة فى حجم الخلايا الوَحْدية unit cells فى البنية، فنرى مثلا زيادة حجم خلية الوَحدة من 294 أنجستروم فى الفورستريت (أوليفين) إلى 434 فى الديوبسيد (بيروكسين) إلى 925 فى الهورنبلند (أمفيبول) إلى 975 فى البيوتيت (ميكا).

3- انخفاض تدريجى فى نسبة المغنسيوم والحديد والكالسيوم فى مقابل ارتفاع تدريجى فى الألومنيوم والبوتاسيوم والصوديوم فى التسلسل غير المتصل، كما يصحب ذلك ارتفاع فى تركيز المواد المتطايرة مثل الفلورين وبخار الماء فى الصهير المتبقى.

4- الإحلال التدريجى لذرات الألومنيوم Al مكان ذرات السليكون Si مع انخفاض درجة الحرارة، ويبدأ الإحلال ضعيفاً فى مجموعة البيروكسين، ثم يزداد فى الهورنبلند، ثم يزداد حتى يتجاوز ربع السليكون فى البيوتيت. أما فى التسلسل المتصل فيحدث العكس، أى تنخفض النسبة Al:Si من 1:1 فى الأنورثيت إلى 1:3 فى الألبيت.

يلاحظ أننا لم نحدد فى البيان الشكلى لتسلسل بوين درجات حرارة معينة لظهور أى مجموعة معادن فى أى من التسلسلين، وذلك لأن مثل هذه الدرجة تعتمد على عدة عوامل مثل التركيب الدقيق للصهارة، والضغط، ومحتوى المواد الطيارة. فى نفس الوقت يظهر البيان الشكلى أن التبلور يكون متزامنا فى التسلسلين بانخفاض الحرارة فيظهر البلاجيوكليز الغنى بالكالسيوم مع الأوليفين أو البيروكسين، والبلاجيوكليز الأكثر غنىً بالصوديوم مع الهورنبلند والميكا. يمكن للصهارة أن تبدأ تبلورها بأى معدن فى أى سلسلة ويعتمد ذلك على تركيبها الكيميائى ولكن سرعان ما يدركها التبلور من التسلسل الأخر، لذلك فخلال معظم عملية التبلور يكون هناك معدنين يتكونان فى نفس الوقت. من الناحية الأخرى، فإن المعدن

الذى تتوقف عنده عملية التبلور يعتمد على تركيب الصهارة وعلى ما إذا كانت حالة من الاتزان كانت سائدة خلال عملية البرودة (أى استمرار تفاعل المعادن المتكونة مبكرا مع الصهارة)، أو إن المعادن المتكونة كانت تنفصل عن الصهارة أولا بأول.

الخلط فى غرف الصهارة

يقصد بهذه العملية اختلاط نوعين من الصهارة، وهى تعد من أهم العمليات التى تنبه لها العلماء حديثا، وتفسر كثيرا من الخصائص الجيوكيميائية للصخور، ففسر مثلا بعض التباين الكيميائى فى البازلت المتكون فى الأعراف الوسط محيطية MORB بحدوث إضافات دورية من الصهارة البدائية primitive magma إلى غرف الصهارة الموجودة على طول تلك الأعراف، حيث تختلط هذه الإضافات بصهارة متخلفة عن عملية تمايز صهيرى لدفعة سابقة من الصهارة. فى مثل هذه الحالة، تكون الصهارة الناتجة متجانسة إلى حد كبير بسبب سهولة اختلاط نوعين من الصهارة القاعدية. تعتمد درجة التجانس الكيميائى على كفاءة عملية الخلط، والتى تعتمد بالتالى على قوة اندفاع الصهارة الجديدة وعلى الكثافة واللزوجة النسبية للصهارتين. وتشير بعض الدراسات التجريبية إلى توقف عملية الخلط تقريبا عندما تتفاوت درجات اللزوجة بين الصهارتين، ويؤيد ذلك الكثير من الشواهد الحقلية مثل وجود محقونات مخلطة mixed intrusions حيث تشاهد وسائد من صخور قاعدية فى وسط من الصخور الفلسية أو الجرانوفير. ففى حالة إضافة بطيئة لصهارة جديدة عالية اللزوجة، يمكن حدوث خلط محدود المدى مع صهارة سابقة موجودة فى غرفة الصهر ذات درجة لزوجة مقاربة. أما فى حالة إضافة نفس النوع من الصهارة، ولكن بقوة اندفاع أكبر نحو الأجزاء العلوية من الغرفة، فإنها (أى الصهارة المضافة) تكون نافورة دوامية turbulent fountain تشكل آلية فعالة فى مزج نوعى الصهارة، القديمة والمضافة. وتشير التجارب المعملية إلى أنه كلما زاد التفاوت بين لزوجة الصهارتين زادت فعالية الخلط.

التلوث القشرى

تحدث هذه العملية عند صعود الصهارة من أماكن تولدها فى الوشاح العلوى إلى أماكن تجمدها فى القشرة الأرضية أو قرب سطح الأرض. ويختلف الرأى حول الأهمية

النسبية لهذه العملية إذا قورنت بعمليات أخرى مثل التبلور التفاضلى فى إحداث التباين الكبير فى التركيب الكيميائى للصخور النارية. فمثلا، من المستبعد أن يحدث للصهارة الأولية، عند مرورها فى الوشاح أو فى بيئات القشرة المحيطية، تلوثٌ يتسبب فى إحداث تغيرات ملموسة فى تركيبها الكيميائى كالذى يحدث عند مرورها فى قشرة قارية، وذلك للتناقض الكبير بين تركيبى الصهارة والقشرة القارية، الذى يفسر التباين الجيوكيميائى الملاحظ بين الثولييت المحيطى والثولييت القارى، حيث يتميز الأخير بثراء فى السليكا والعناصر غير المتوافقة.

تتم عملية التفاعل بين الصهارة الصاعدة وصخور القشرة بعدة طرق منها:

1) اختلاط صهارة متكونة من انصهار جزئى لصخور سابقة التكون من القشرة أو الوشاح، بالصهارة الصاعدة.

2) بدء انصهار حوائط وسقف وأرضية غرف الصهارة عندما تتجاوز حرارة أى منهم حد التجمد واختلاط الصهير الناتج بالصهارة الصاعدة.

3) التقاف الصهارة الصاعدة لكتل من صخور القشرة المحيطة وصهرها واستيعابها assimilation.

4) تفاعل كيميائى بطيء مع كتل الصخور الملتقفة أو المحيطة دون صهرها. وتعد هذه الطريقة أكثر الوسائل أهمية فى عملية تلويث الصهارة.

وبشكل عام تنعكس آثار عملية التلوث على وفرة العناصر النزرة بدرجة أكبر مما يحدث للعناصر الرئيسة. ولكن يلاحظ أن هناك تباينا آخر يتم بين العناصر النزرة، فمنها ما لا يتأثر كثيرا بمقدار التلوث، ومنها ما هو حساس لأقل قدر منه.

التركيب الكيميائى للصخور النارية

التحليل الكيميائى للصخور النارية

يعتمد فهمنا لجيوكيمياء الصخور النارية على التحاليل الكيميائية التى نحصل عليها من مختلف الأنواع والتراكيب والأماكن والبيئات. ونظرا للتنوع الكبير والتباين الشاسع فى التركيب الكيميائى لهذه الصخور، فإن تحليل هذه الصخور يعد من أكثر التقنيات صعوبة وتعقيدا، ويحتاج من يمارسه إلى خبرة طويلة حتى يتمكن من الحصول على نتائج يعتد بها (يُعوّل عليها reliable)، لذلك يلزم قبل البدء فى التعامل مع هذه التحاليل أن نلم بخلفية مختصرة عن كيفية الحصول عليها، وكيفية تقويمها، ومدى الثقة أو معوّليتها. فهناك الكثير من التحاليل المتاحة وحتى المنشورة التى لا يؤخذ بها أو يتقبلها علماء الجيوكيمياء لأسباب كثيرة، منها ما يتعلق بكفاءة وخبرة وسمعة المعمل الذى أجرى التحليل، ومنها ما يرجع إلى تخلف أو عدم دقة الأجهزة المستخدمة، أو إلى عدم ملاءمة تقنية التحليل المستخدمة للعنصر المحلل أو تركيزه أو غير ذلك من عوامل أخرى.

يأتى على رأس الصعوبات التى تواجه التحليل الكيميائى للصخور النارية أنه لا توجد تقنية واحدة تصلح لتحديد كل مكونات الصخر، وأن على المرء أن يتقن أكثر من طريقة حتى يصل إلى التركيب الكامل والصحيح للصخر.

يمكن تقسيم مكونات الصخور كيميائيا إلى نوعين:

- **عناصر رئيسة major elements**

وهى التى توجد عادة بنسب تزيد عن واحد فى المائة، وتقدر على شكل أكاسيد تشمل: SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O، يضاف إليها عادة الأكاسيد MnO, P_2O_5, H_2O، وهى لعناصر مقلة minor elements يتدنى تركيزها فى معظم الصخور النارية إلى ما بين 1% و 0.01%، ومع ذلك فإن تركيزاتها تظل تدرج ضمن جداول المكونات الرئيسة. ووحدة التركيز فى هذه الجداول تكون دائما % وزنا (wt. %).

• **عناصر نزرة trace elements**

وتشمل باقى العناصر الموجودة فى الطبيعة، وتركيز أى منها عادة أقل من 0.01% ووحدة تركيزها جزء من مليون (ج م م ـ ppm) وزنا وهو ما يعادل أيضا "جرام فى الطن". هناك بعض من هذه العناصر التى تتدنى تركيزاتها إلى جزء من بليون (ج م ب ـ ppb) وهو ما يعادل "جرام فى الألف طن".

بالنسبة للمكونات الرئيسة، فإن هناك أكثر من طريقة لتحليل كل منها. ويعتمد اختيارنا لإحداها على توافر الإمكانات اللازمة لها، وعلى الدقة المطلوبة فى التحليل، والغرض منها. فعلى سبيل المثال تعد طريقة التحليل المثقالى الرطب wet gravimetric أقدم طرق تحليل الصخور ـ الطريقة التقليدية المثلى لتحليل المكونات الرئيسة للصخر، ولكنها تحتاج إلى كيميائى متمرس لتنفيذها. ويستغرق تحليل مجموعة من ست عينات سليكاتية بهذه الطريقة حوالى أسبوع من العمل الدؤوب، إذ تتضمن الخطوات إذابة مسحوق الصخر، ثم ترسيب وتجفيف ووزن الأكاسيد والمكونات الأخرى الرئيسة بالتتابع تحت ظروف شديدة الإحكام. ونظرا لطول الوقت الذى تستغرقه وبعض الصعوبات التقنية فقد انتشرت فى الستينات من هذا القرن طريقة التحليل السريع للسليكات rapid silicate analysis وتتضمن إذابة المسحوق الصخرى ثم تحديد تركيز المكونات باستخدام الطيف اللونى colour spectrometry ومضوائية اللهب flame photometry وخطوات المعايرة titration التقليدية، وأمكن بذلك اختصار مدة تحليل ست عينات إلى يومين اثنين، كما يمكن لفنى مدرب أن يقوم بتنفيذها. ومع التقدم المستمر فى إنتاج أجهزة التحليل الآلية، أدخلت تقنيات أخرى مثل الامتصاص الذرى (AA) atomic absorption وتفلور الأشعة السينية x-ray fluorescence (XRF)، وأصبحت الطريقة السائدة حاليا هى الجمع بين هاتين التقنيتين خاصة بعد تزويدهما بحاسبات إلكترونية مبرمجة فى توليفة تسمح بتحليل مئات العينات فى اليوم الواحد دون المساس كثيرا بدقة وصحاحية التحليل. يحتاج تحديد بعض هذه المكونات مثل الماء وثانى أكسيد الكربون وأكسيد الحديدوز إلى تقنيات خاصة ولذلك يتم تحليلها على انفراد بغير الطرق الآلية.

أما بالنسبة للعناصر النزرة فيوجد أيضا العديد من التقنيات التى تتفاوت فى مستوى معوّليتها. فقد انتشرت فى الستينات طريقة الطيف الانبعاثى emission spectrography (ES) ثم أدخل الطيف اللونى فالامتصاص الذرى وتفلور الأشعة السينية والتنشيط النيوترونى (NA) neutron activation والقياسات الإشعاعية radiometry والتخفيف النظائرى (ID) isotope dilution والبلازما المزدوجة الحثية induced coupled plasma (ICP). بعض هذه الطرق مكلفة وتحتاج إلى مفاعلات ذرية أو مولدات نيوترونات قد لا تتوافر إلا فى البلاد المتقدمة تقنيا، ولذلك فإن اختيار طريقة التحليل يحكمه غالبا التكلفة والإمكانات المتاحة.

تختلف هذه الطرق كما ذكرنا فى درجة معوّليتها، فمثلا تحليل الطيف الانبعاثى غير مرغوب حاليا فى معظم الأغراض العلمية، ويقتصر استخدامه على التحاليل شبه الكمية أو التى لا تحتاج إلى دقة أو صحاحية عالية، فى حين تعطى طريقة التخفيف النظائرى نتائج عالية المعوّلية، ولكنها لا تصلح فى تحليل الأعداد الكبيرة من العينات ويقصر استخدامها على الحالات التى تستدعى تحديد تركيز عنصر معين بدرجة عالية جدا من الدقة والصحاحية ولعدد محدود من العينات. وتعد طريقة البلازما المقترنة المستحثة وطريقة تفلور الأشعة السينية من أكثر الطرق استخداما الآن لقلة التكلفة وسرعة الأداء مع الاحتفاظ بمستوى جيد من الدقة والصحاحية.

من المتبع حاليا أن كل تحليل لابد أن يصحبه تقدير الخطأ المحتمل probable error فى النتيجة، الذى يختلف من طريقة إلى أخرى، ومن معمل لآخر، لأنه يتوقف على المهارة الفردية، والخبرة، والتقدم، وحساسية الأجهزة المستعملة. وعموما، فإن التحاليل الكيميائية التى لا تصحبها تقديرات للخطأ المحتمل فيها، تكون ذات دلالة علمية محدودة، ولا يعتد كثيرا بها، أو بما يترتب عليها من استنتاجات. ويعد الخطأ المحتمل محصلة قيمتين لابد من تحديد كل منهما على حدة :

1- الدقة precision أو التكرارية reproducibility

والمقصود بها القدرة على ضبط التحليل وتكرار خطوات العمل بمنتهى الدقة بحيث نحصل على نتائج متماثلة (أو تكاد) كلما تكرر التحليل لنفس العينة. يمكن تقدير هذه القيمة

بحساب الانحراف المعيارى لنتائج التحليل المكررة لعنصر ما فى عينة معينة، ثم تحويله إلى نسبة مئوية من التركيز المحدد. تقبل النتائج عادة إذا كانت هذه القيمة فى حدود واحد فى المائة للمكونات الرئيسة وحتى خمسة فى المائة للعناصر النزرة. لاشك أن الوصول إلى درجة عالية من التكرارية يحتاج إلى مهارة عالية وإتقان لطريقة التحليل. ومع ذلك، فإن هذا لا يعنى أن نتائج التحليل صحيحة، إذ يحتمل وجود خطأ ما فى خطوات التحليل أو عطب فى جهاز القياس لا يدركه الشخص القائم بالتحليل، مما يترتب عليه حيود النتيجة عن القيمة الحقيقية الموجودة فى العينة. لذلك، نقول إن الدقة العالية فى التحليل لا تكون دائما دليلا على صحتها.

2- الصحاحية أو المصداقية accuracy

والمقصود بها مدى قرب نتيجة التحليل من التركيز الحقيقى للعنصر فى العينة. ولتحديد هذه القيمة فإننا نحتاج إلى عينة معروف عنها سلفا تركيز عنصر معين أو مجموعة عناصر بها، نقوم بتحليلها أثناء تحليل العينات العادية وبنفس الخطوات تحت نفس الظروف، ثم نحدد مدى حياد نتيجة كل عنصر عن تركيزه المعروف فى العينة. مثل هذه العينة تسمى عينة قياسية standard sample، ويمكن تحضيرها من أكاسيد أو مركبات كيميائية بنسب محددة، أو تكون على شكل عينة طبيعية من صخر سبق تحليله بمعرفة عدة معامل رفيعة المستوى وتم الاتفاق فيما بينها على قيم التركيزات الصحيحة لمجموعة العناصر التى تشكل العينة. ويوجد حاليا عدد كبير من العينات القياسية الدولية التى تقوم بتحضيرها جهات علمية متخصصة، وتتولى توزيعها على المعامل ذات السمعة القوية وإمكانيات التحليل المتقدمة، ثم تجمع نتائج التحليل وتقارن وتستخرج منها القيم التى يتفق عليها أكبر عدد من المعامل، وتصدر نشرات توصى فيها باستخدام هذه القيم recommended values، واعتبارها الأقرب إلى التركيز الحقيقى الفعلى.

يبين جدول 5-1 تركيزات العناصر الرئيسة الموصى باستخدامها فى مجموعة من العينات القياسية التى أصدرتها المساحة الجيولوجية الأمريكية USGS. يلاحظ أن هذه العينات تغطى مدى التغير الكبير السائد فى التركيب الكيميائى بين الصخور النارية بحيث يمكن

اختيار العينة القياسية المناسبة لنوعية الصخور موضع التحليل. فمثــلا، إذا كــان الشــخص يجرى تحليلا لعينات متوســطة الــتركيب، فإنــه يختــار عينــة الأندزيــت AGV-1 أو الجرانوديوريت GSP-1. وإذا كانت العينات قاعدية فإنه يختار البازلت BCR-1 أو الديــابيز W-1، وهكذا.

جدول 5-1 تركيزات العناصر الرئيسة الموصى باستخدامها فى مجموعة من العينات القياسية.

المكونات	W-1	G-2	GSP-1	AGV-1	BCR-1
SiO_2	52.72	69.22	67.32	59.61	54.57
Al_2O_3	15.02	15.40	15.28	17.19	13.72
Fe_2O_3	1.40	1.07	1.70	4.56	3.48
FeO	8.73	1.44	2.32	2.03	8.69
MgO	6.63	0.75	0.97	1.52	3.48
CaO	10.98	1.96	2.03	4.94	6.97
Na_2O	2.15	4.06	2.81	4.32	3.30
K_2O	0.64	4.46	5.51	2.92	1.70
H_2O^+	0.53	0.50	0.58	0.78	0.67
TiO_2	1.07	0.48	0.66	1.06	2.26
P_2O_5	0.14	0.13	0.28	0.51	0.36
MnO	0.17	0.03	0.04	0.10	0.18
CO_2	0.06	0.08	0.12	0.02	0.02
F	0.025	0.12	0.37	0.04	0.05
S	0.012	0.01	0.03	0.01	0.04

عن: آبى (Abbey 1980).

يعد اختيار العينات القياسية المناسبة أمرا فى غاية الأهمية، ذلك لأن اســتخدامها لا يتوقف فقط على كونها وسيلة لتقويم صحاحية التحليل، ولكن لأن وجودها يكون ضرورة فــى صلب عمليات التحليل، خاصة التحليل الآلى instrumental analysis ، عندما يتــم تحويــل القياسات الضوئية أو الطيفية أو الإشعاعية إلى تركيزات وزنية حيث يقلل التشابه فى التركيب العام بين العينــة المحللــة والعينة القياسية من الأخطــاء الناتجــة عــن أثــر المكونــات البينية matrix effect. هناك أيضا عامل هام فى اختيار الطريقة المناسبة خاصة فى تحليــل

العناصر النزرة وهى حساسيـــة sensitivity الطريقـــة أو الحـــد الأدنـــى للتركـــــيز lower limit of detection الذى يمكن تحديده فى العينات الجيولوجية بوســـاطتها. ويجـب التفرقة بين عدم قدرة طريقة ما على قياس تركيز منخفض لعنصر ما فـــى العينـــات وعـــدم احتواء هذه العينة على هذا العنصر، إذ قد يتدنى الحد الأدنى للتركيز الممكن قياسه فى بعض الحالات إلى حوالى خمسين جزء من مليون.

التركيب الكيميائى للصخور النارية

يبين جدول 5–2 متوسطات المكونات الرئيسة لأهم أنواع الصخور النارية. يلاحـظ أن هذه المتوسطات قد أعطيت لصخور بركانية لأنها أكثر تمثيلا وقربا من التراكيب الحقيقية للصهارات المختلفة المتبلورة عنها، ذلك لأن فرص حدوث تلوث بصخور القشرة يكون أقــل مما هو محتمل فى الصخور الجوفية. ومع ذلك، فإن الصخور البركانية تختلف بشكل أساسى عن صهارتها فى كونها قد فقدت معظم أو كل مكوناتها المتطايرة أثناء البرودة. يتعين علـى دارس جيوكيمياء الصخور النارية أن يُقوِّم الوفـــرة النســبية لمختلـــف الأكاســـيد الرئيســـة وتوزيعاتها بين المكونات المعدنية للصخر، وذلك قبل البدء فى إيجاد العلاقة بين هذه الأكاسيد بعضها البعض، وكيفية الاستفادة من ذلك فى الاستنتاجات المتعلقة بنشأة وأصل الصخر. ومع تزايد عدد التحاليل الكيميائية المتاحة للصخور النارية، أصبح الباحث فى مجال علم الصخـور يجد صعوبة فى التعامل مع الأرقام الكثيرة الموجودة فى هذه التحاليل. ومن هنا، نشأت فكـرة إعادة صياغة هذه التحاليل فى صورة أكثر واقعية بإعادة حسابها على شكل معـــادن نظريـــة تسمى معيار norm ، وهى الصورة التى سهلت على علماء الصخر التعامل معها، ويســـرت سبل المقارنة بينها. وقد تم تبنى هذه الطريقة، وأصبح حساب التركيب المعدنـــى المعيـــارى normative mineral composition إضافة معتادة للتحاليل الكيميائية فى معظم البحوث.

وهناك أكثر من طريقة لحساب المعيار، أكثرها شيوعا هى الطريقة التى وضعـــــها أربعة من علماء الصخور النارية هم Cross, Iddings, Pirsson, Washington فى مطلـــع هذا القرن (1902). ويعرف المعيار المحسوب بهذه الطريقة باسم CPI norm وهى اختصار

الحروف الأولى لأسماء العلماء الأربعة. ونظرا لأن التركيب الكيميائى ما هو إلا انعكاس للتركيب المعدنى الفعلى أو النمطى modal mineral composition، فإنه من المتوقع أن يكون التركيبين المعيارى والنمطى متقاربين إلى حد كبير، غير أن معظم المقارنات تظهر بعض الاختلاف. يعود سبب هذا الاختلاف إلى عدة أسباب منها:

جدول 5-2 متوسطات المكونات الرئيسة لبعض الأنواع الشائعة من الصخور النارية الفيضية.

المكونات	ريوليت	تراكيت	فونوليت	أندزيت	بازلت
SiO_2	72.82	61.21	56.19	57.94	49.20
TiO_2	0.28	0.70	0.62	0.87	1.84
Al_2O_3	13.27	16.96	19.04	17.02	15.74
Fe_2O_3	1.48	2.99	2.79	3.27	3.79
FeO	1.11	2.29	2.03	4.04	7.13
MnO	0.06	0.15	0.17	0.14	0.20
MgO	0.39	0.93	1.07	3.33	6.73
CaO	1.14	2.34	2.72	6.79	9.47
Na_2O	3.55	5.47	7.79	3.48	2.91
K_2O	4.30	4.98	5.24	1.62	1.10
H_2O+	1.10	1.15	1.57	0.83	0.95
H_2O-	0.31	0.47	0.37	0.34	0.43
P_2O_5	0.07	0.21	0.18	0.21	0.35

عن: لوميتر (Le Maitre 1976)

1) أن المعيار يحسب على أساس النسب المئوية للأكاسيد وزنا، ولذلك فنسب المعادن المحسوبة هى نسب مئوية وزنية، فى حين يقدر النمط mode على أساس النسب المئوية حجما.

2) أن المعادن ذات التركيب الكيميائى المعقد، خاصة الحاملة لأيون الهيدروكسيل $(OH)^-$، مثل الهورنبلند والميكا، تستبعد أساسا من حسابات المعيار، ويستخدم البيروكسين اللاّمائى بدلا منها.

3) أن المعادن المعيارية تُحسب بطريقة تتابعية بحيث يخصص كل أكسيد لمعدن معين، فمثلا البوتاسيوم يخصص كله لتكوين الأورثوكليز، والصوديوم لتكوين الألبيت، فى حين نجد أن نسبة من البوتاسيوم تدخل عادة فى تركيب البلاجيوكليز، كما تدخل نسبة من الصوديوم فى تركيب البيروكسين والأمفيبول مما يسبب ارتفاعا فى نسب المعادن المعيارية يفوق النسب النمطية.

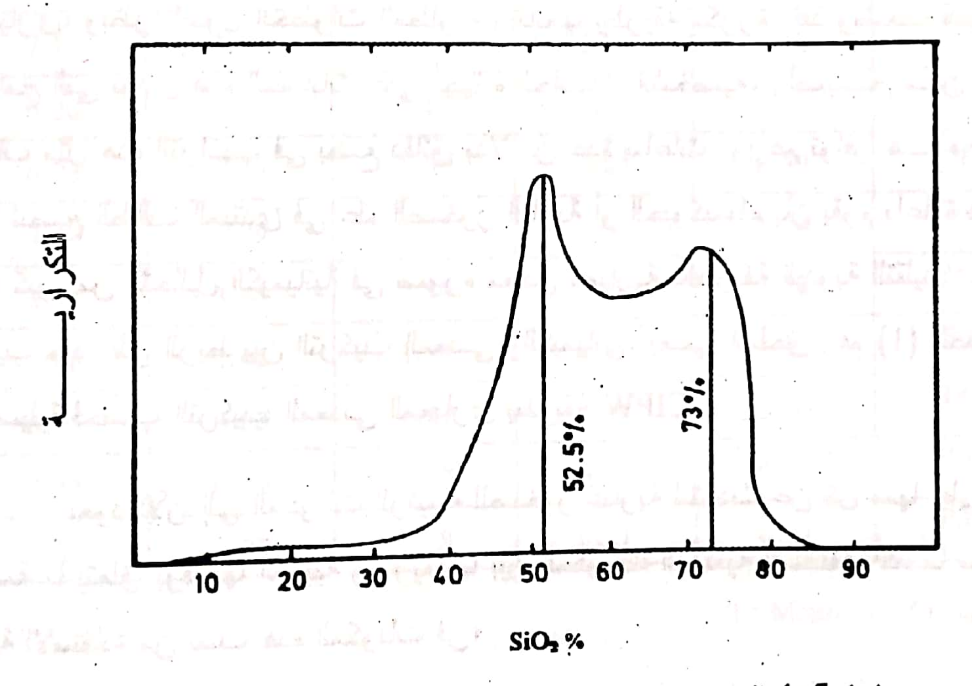
تعطى كثير من كتب علم الصخور النارية الطرق المختلفة لحساب التركيب المعدنى المعيارى، ونظرا لطول الخطوات المطلوبة وتتابعها بطريقة مكررة، فقد وضعت كثير من البرامج التى تؤدى هذه الحسابات على أجهزة الحاسبات الشخصية، وأصبح من الممكن حساب مثل هذه التراكيب فى بضع دقائق بدلا من عدة ساعات. ورغم توافر هذه البرامج فإننا ننصح الطالب المبتدئ فى علم الصخور النارية أو الجيوكيمياء بأن يقوم بإعادة صياغة عدد كبير من التحاليل الكيميائية فى صورة معادن معيارية بالطريقة اليدوية التقليدية لأنها تدريب جيد على الربط بين التركيب المعدنى والكيميائى. يعطى الملحق رقم (1) الخطوات التفصيلية لحساب التركيب المعدنى المعيارى بطريقة CIPW.

نعود الآن إلى المكونات الرئيسة للصخور النارية لنتحدث عن كل منها على حدة، خاصة ما يتعلق بوفرتها النسبية وتوزيعاتها بين المكونات المعدنية المختلفة، كما سنوضح كيفية الاستفادة من نسب هذه المكونات فى:

1- تسمية nomenclature الصخور البركانية.
2- تصنيف الصخور النارية خاصة البركانية.
3- فهم العمليات التى تسهم فى نشأة الأنواع المختلفة من الصهارة الأولية.
4- فهم العمليات التى تحدث أثناء عمليات تمايز الصهارة الأولية وتسبب تنوع الصخور النارية.

السليكا SiO_2

تعد السليكا (أكسيد السليكون) أكثر المكونات وفرة فى الصخور النارية، حيث يصل متوسط تركيزها إلى حوالى 59%، وتتراوح نسبها بين حوالى 40% فى الصخور فوق المافية ultramafic، كالدونيت والبريدوتيت، وإلى أكثر من 70% فى الصخور الفلسيةfelsic ، كالريوليت والجرانيت. تظهر التوزيعات التكرارية للسليكا فى الصخور النارية وجود قمتين، تقابل الأولى تركيزات حول القيمة 52.5%، وتقابل الثانية تركيزات حول القيمة 73%، كما يظهر فى شكل 5-4. يعنى هذا الشكل أن أكثر الصخور النارية وفرة فى القشرة الأرضية هى التى تحوم نسب السليكا فيها حول هذه القيم، وهو ما يعكس الوفرة النسبية لصخور البازلت والجرانيت بوصفهما الأكثر انتشارا بين الصخور النارية.



شكل 5-4 التوزيع التكرارى لنسبة السليكا فى تحاليل الصخور النارية.
عن: ماسون ومور (Mason and Moore 1982)

وتعتبر السليكا القاسم المشترك فى تركيب كل المعادن الرئيسة ومعظم المعادن الإضافية للصخور النارية، كما أنها توجد فى الحالة المنفردة على أشكال متعددة، مثل الكوارتز، والتريديميت، والكرستوباليت، وإن كان أشهرها وأكثرها وفرة هو الكوارتز. وتتفاوت نسب السليكا فى المعادن السليكاتية المتنوعة، ولكن بشكل عام تكون أقل فى المعادن

مبكرة الانفصال فى سلسلة بوين كالأوليفين والأنورثيت، وترتفع فى المعادن المتأخرة مثل الفلسبارات القلوية والكوارتز. لذلك، فإن التباين فى نسب السليكا فى الصخور النارية ما هو إلا انعكاس للوفرة النسبية لهذه المعادن. وتلعب نسب السليكا فى الصهارة دورا هاما فى إضفاء الكثير من الصفات الهامة للصخر فمثلا:

- إذا كانت نسبة السليكا فى الصهارة الأولية عالية بدرجة تكفى لكى تُكوِّن جميع الأكاسيد الأخرى معادن السليكات الخاصة بها ثم يبقى جزء من السليكا يظهر على شكل كوارتز، فإننا نصف هذه الصخور بأنها فوق مشبعة oversaturated.

- إذا كانت نسبة السليكا منخفضة بدرجة لا تكفى لكى تُكوِّن الأكاسيد الأخرى معادن السليكات الخاصة بها، وبحيث يترتب على ذلك ظهور أحد معادن مجموعة الفلسباثويد أو الأوليفين فى الصخر، فإننا نصف هذه الصخور بأنها تحت مشبعة undersaturated.

- إذا كانت نسب السليكا تكفى بالكاد لكى تُكوِّن الأكاسيد الأخرى معادنها السليكاتية المشبعة بحيث لا يظهر فائض على شكل كوارتز أو نقصان على شكل فلسباثويد، فإننا نتحدث عن صخر مشبع saturated.

يلاحظ أن هذه التقسيمات الثلاثة تعتمد على التركيب المعدنى للصخر، والذى يعكس التركيب الكيميائى الأولى للصهارة. ولكن، فى أحيان كثيرة لا يمكن تمييز التركيب المعدنى للصخر حتى مجهريا، بسبب الصغر المتناهى لحجم بلوراته. فى مثل هذه الحالات، يتم اللجوء إلى النسبة المئوية الوزنية للسليكا فى الصخور النارية، كما تتحدد من التحاليل الكيميائية، لتقسيم آخر على النحو التالى :

- إذا كان محتوى السليكا فى الصخر أقل من 45% وزنا، يصنف الصخر فوق قاعدى ultrabasic، وهو المحتوى السائد فى صخور الدونيت، ومختلف أنواع البريدوتيت.
- إذا كان محتوى السليكا يتراوح بين 45% و 52% وزنا، يصنف الصخر قاعديًا basic، وهذا المدى يغطى النسب السائدة فى معظم صخور البازلت، والجابرو بأنواعهما المختلفة.

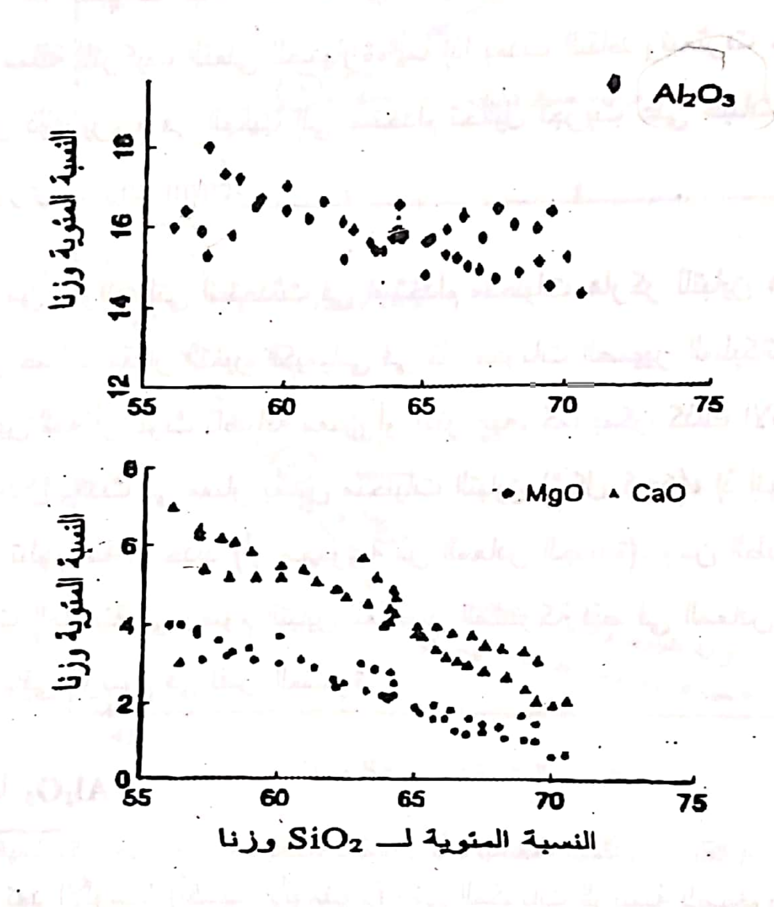
- إذا كان محتوى السليكا يتراوح بين 52% و 63% وزنا، يصنف الصخر متوسطًا intermediate، وهذا المدى يغطي النسب السائدة فـي صخور الأندزيت، والتراكيت، والديوريت، والسيانيت، وغيرها من الصخور.
- إذا كان محتوى السليكا يزيد عن 63% وزنا، يصنف الصخر حمضيًا acidic، وينتمي إلى هذا القسم صخور الريوليت، والريوداسيت، والجرانيت، والجرانوديوريت. (السبب فى هذه المسميات ـ حمضى وقاعدى ـ هو أن السليكا عند إذابتها فى الماء تعطى محلولا حمضيا وتعطى الألومينا محلولا متعادلا بينما تعطى باقى الأكاسيد محاليل قاعدية).

تجدر الإشارة هنا إلى ضرورة إتباع قواعد التمثيل الحقيقى للصخر قبل تصنيفه، فلا يعقل أن نعتمد على تحليل السليكا فى عينة أو اثنتين لتصنيف صخرٍ يغطى عدة كيلومترات مربعة، بل لابد من جمع عينات ممثلة لكل التغيرات المعدنية فى الصخر على أن يكون عددها متناسبا مع الحيز الذى يشغله كل نوع، وبحيث تكون العينات المجمعة غير متأثرة بالتغيرات alterations التى تحدثها العوامل الجوية، ثم نحسب متوسط نسبة السليكا فى هذه العينات، وبالتالى يأخذ الصخر التصنيف المناسب طبقا لقيمة هذا المتوسط.

تعد نسبة السليكا فى الصخور النارية مؤشرا جيدا لدرجة التمايز الصهيرى للصخو وترتبط بكثير من أدلة التمايز differentiation indices (ستناقش فيما بعد) بمعاملات ارتباط قوية. لذلك، تّعد الصخور المحتوية على نسبة أعلى من السليكا أكثر تمايزا من المحتوية على نسب أدنى، مع مراعاة اقتصار هذا التعميم على صخور العشائر المرتبطة المنشأ cogenetic rock suites. ويلاحظ فى هذا الصدد أن تساوى صخرين فى محتواهما من السليكا لا يعنى تساوى درجة تمايزهما، إذ لابد من مقارنة مؤشرات أخرى كمحتوى الأكاسيد القلوية أو نسب أكاسيد الحديد إلى أكاسيد المغنسيوم، خاصة إذا كانت المقارنة بين صخور لا تنتمى إلى عشيرة واحدة.

يرتبط تركيز معظم المكونات الأخرى للصخر بمحتواه من السليكا، فهناك لما يزيد بزيادتها مثل العناصر القلوية (الصوديوم والبوتاسيوم) ومنها ما ينخفض مثل العناصر القاعدية (المغنسيوم والحديد). لذلك، تستخدم السليكا فى معظم رسوم التباين variation diagrams كمتغير مستقل independent variable على المحور السينى x-axis، فى حين

توقع الأكاسيد الأخرى كمتغيرات تابعة dependent variables على المحور الصادى y-axis لتحديد درجة الارتباط بين السليكا وباقى الأكاسيد. وقد استخدم هاركر هذه الطريقة منذ عام 1909 ومازالت تستخدم حتى الآن وتنسب إليه، فتسمى رسوم هاركر للتباين Harker variation diagrams مثل تلك الموضحة فى شكل 5-5.



شكل 5-5 بعض رسوم هاركر التى توضح تباين أكاسيد الألومنيوم والكالسيوم والمغنسيوم أمام السليكا

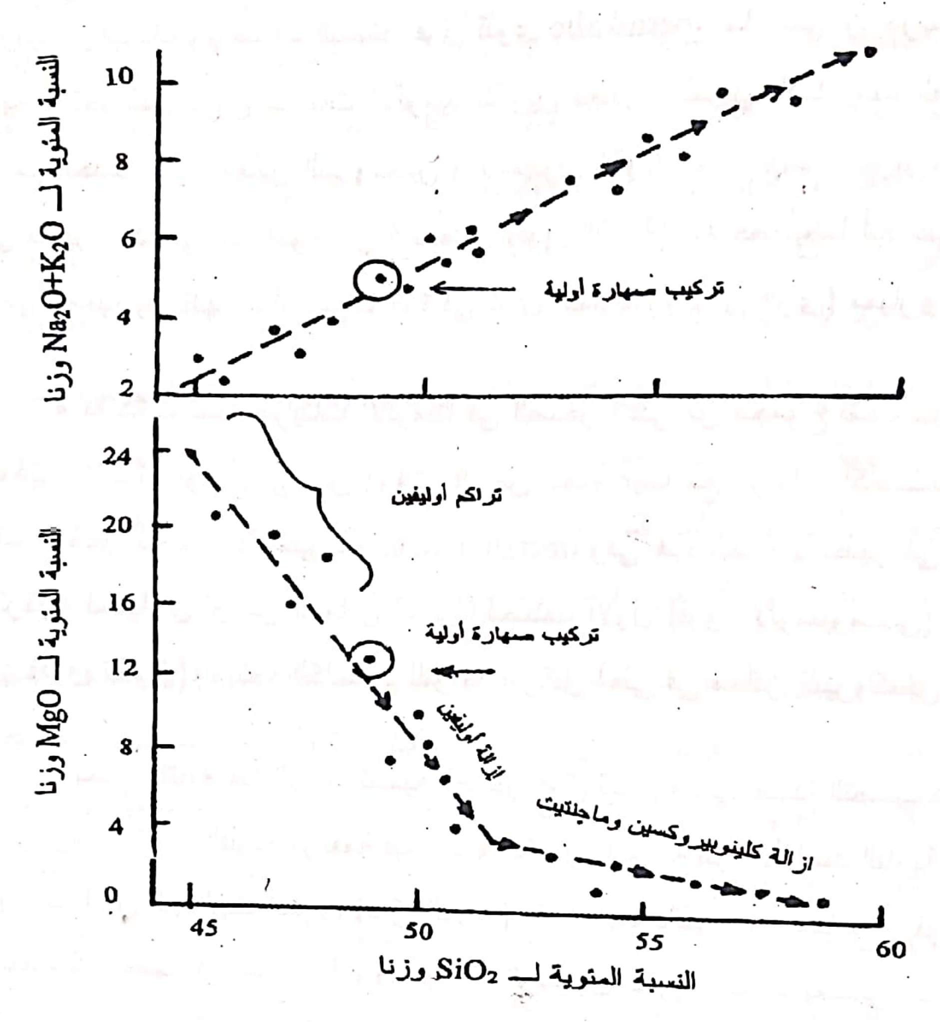
لا تقتصر فائدة هذه الرسوم على توضيح الاتجاهات العامة للتغير فى نسب الأكاسيد مع تغير نسب السليكا فى الصخور النارية بشكل عام، بل من الممكن أن تتعدى ذلك إلى المساهمة فى استنتاج العلاقة النشئية بين مجموعة من الصخور يجمعها مكان واحد ويشك فى انتمائها إلى مصدر واحد، وذلك بملاحظة مدى تشتت النقاط الممثلة حول منحنيات التباين، والشكل الذى تأخذه هذه المنحنيات، ودرجات انحنائها وانحدارها. وتجدر الإشارة إلى أن

الافتراض الأساسى عند رسم منحنى تباين لتحليل عينات صخرية تنتمى إلى عشيرة مرتبطة المنشأ هو أنه يمثل مسار التطور الكيميائى للسائل الصهيرى، حيث يشار إليه بخط المنحدر (بمعنى الأصل أو المنشأ) للسائل liquid line of descent. لذلك، فإن تحليل الصخور البركانية ذات الحبيبات البالغة الدقة، التى تخلو من البلورات السماقية، هى فقط التى يمكن اعتبارها ممثلة للتركيب الفعلى للصهارة، أما إذا بعدت النقاط وتبعثرت حول خطوط منحنيات التباين فإن ذلك يرجع فى الغالب إلى استخدام تحاليل أجريت على عينات سماقية أو تعرضت لتراكم بلورى cummulates.

من الفوائد التى استحدثت فى استخدام منحنيات هاركر للتباين هو إمكانية استخدام الرسم فى حساب مقدار التغير الكيميائى فى كل مكونات الصهير السليكاتى كميا، كلما أزيل معدن معين منه أو تلوث بإضافة معدن أو أكثر إليه. كما يمكن كذلك الاستفادة من التغير المفاجئ الذى يحدث فى مسار بعض منحنيات التباين (شكل 5-6)، إذ إنها تفسر كعلامات تحدد بدء تبلور معدن جديد (أو مجموعة من المعادن الجديدة). ومن الطبيعى أن تحدث هذه الانحناءات المفاجئة فى رسوم التباين للعناصر المشتركة فقط فى المعادن الجديدة، فى حين لا تتأثر بها باقى الرسوم فى نفس العشيرة.

الألومينا Al_2O_3

تعد الألومينا (أكسيد الألومنيوم) ثانى المكونات الرئيسة للصخور النارية فى الوفرة بعد السليكا، وتتراوح نسبتها بين 10 و 20% بمتوسط 15،34% (تقدير كلارك وواشنجطون على عدة آلاف من العينات. فى ماسون ومور 1982). تعد معادن مجموعتى الفلسبارات والفلسباثويد الحامل الرئيس لأكسيد الألومنيوم فى الصخور النارية. لذلك، فإن الصخور التى تحوى نسبًا قليلة جدا من هذه المعادن، مثل الصخور فوق المافية، يكون محتواها من الألومينا منخفضًا، فى حين ترتفع النسبة بشكل ملحوظ فى الصخور الغنية بهذه المعادن، مثل صخر الأنورثوزيت والسيانيت النفيلينى، حتى إن بعض هذه الصخور يستغل كخام للألومنيوم. ونظرا للارتباط الشديد بين الألومينا وأكاسيد الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم فى تكوين معادن الفلسبار والفسباثويد فقد استغلت الوفرة النسبية لهذه الأكاسيد فى الصخور النارية، خاصة الجرانيتية منها، فى تصنيفها على الوجه التالى



شكل 5-6 تباين مجموع القلويات وأكسيد المغنسيوم أمام السليكا لمجموعة من الصخور البركانية مشتركة النشأة، ويربطها تبلور تجزيئى بانفصال الأوليفين والكلينوبيروكسين والمجنتيت.
عن: ويلسن (Wilson 1989).

• إذا كانت نسبة جزيئات الألومينا فى الصخر أعلى من مجموع نسب جزيئات أكاسيد الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم صُنِّف الصخر فوق ألومنيومى peraluminous، وتظهر الألومينا الزائدة عادة على شكل كورندوم، أو معادن غنية بالألومنيوم، مثل المسكوفيت، والجارنت، والتوباز. يشمل هذا النوع من الصخور الجرانيت المسكوفيتى الواسع الانتشار. وعند حساب المعادن المعيارية تظهر الألومينا الزائدة على شكل كورندم معيارى.

• إذا كانت نسبة جزيئات الألومينا فى الصخر أقل من مجموع جزيئات أكاسيد الصوديوم والبوتاسيوم صنف الصخر فوق قلوى peralkalic، بما يعنى أن جزيئات الأكاسيد القلوية لا تجد كفايتها من جزيئات الألومينا لتكوين معادن الفلسبار، لذلك يتحد الفائض منها مع جزيئات الحديد مكونا معادن البيروكسين والأمفيبول القلوية، مثل الإيجيرين، والربيكيت، والتى تظهر عادة فى هذا النوع من الصخور (فوق القلوية). يلاحظ أيضا أنه عند حساب المعادن المعيارية تظهر القلويات الزائدة فى شكل أكميت (إيجرين قلوى) معيارى.

• إذا كانت نسبة جزيئات الألومينا فى الصخر أعلى من مجموع نسب جزيئات أكاسيد الصوديوم والبوتاسيوم، وفى نفس الوقت أقل من مجموعهما مع جزيئات أكاسيد الكالسيوم صنف الصخر محدود الألومنيومية metaluminous، وفى هذه الحالة لا تظهر فى الصخر أو فى تركيبه المعيارى أى من المعادن المميزة للصنف الأول (فوق الألومنيومى) أو الصنف الثانى (فوق القلوى)، ويتجه الكالسيوم للتواجد بتركيز أعلى فى معادن البيروكسين والأمفيبول.

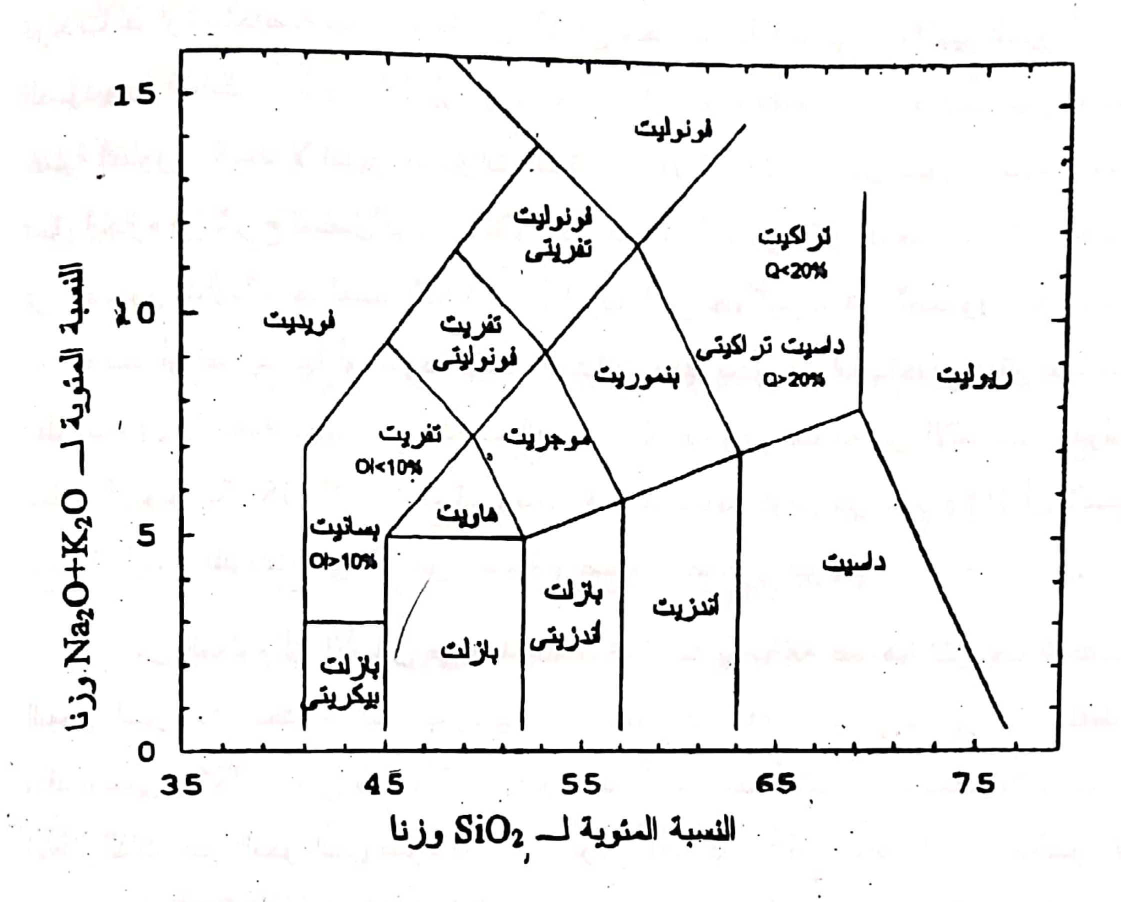
يجدر التنبيه هنا إلى أن تسمية الصخر فوق قلوى فى هذا التصنيف لا يعنى بالضرورة أن تكون القلوية مرتفعة فيما يتعلق بالوفرة النسبية بين الأكاسيد القلوية والسليكا، إذ إن كثيرا من الجرانيت القلوى (فوق القلوى) يكون غنيا بالكوارتز، مما يعنى فوق التشبع بالسليكا، كما تظهر فيه معادن البيروكسين أو الأمفيبول القلوية، مما يعنى عدم التشبع بالألومينا. وتعد نسبة الألومينا أحيانا مؤشرا لدرجة تلوث الصهارة الأولية بصخور القشرة الأرضية.

القلويات Alkalis

تشمل القلويات أكاسيد كل من الصوديوم (صودا soda Na_2O) والبوتاسيوم (بوتاش potash K_2O)، وتتراوح نسبة الصودا فى معظم الصخور النارية بين 2 و 5% ولكنها قد تتجاوز فى بعض الحالات النادرة 13%. ويبلغ متوسط وفرتها 3.84%. أما البوتاش فهو أقل وفرة، وتتراوح نسبته بين أقل من 0.1 و 6% فى غالبية الصخور النارية، ونادرا ما تتجاوز 10%، ويبلغ متوسط وفرته 3.13%. تتركز معظم الأكاسيد القلوية فى

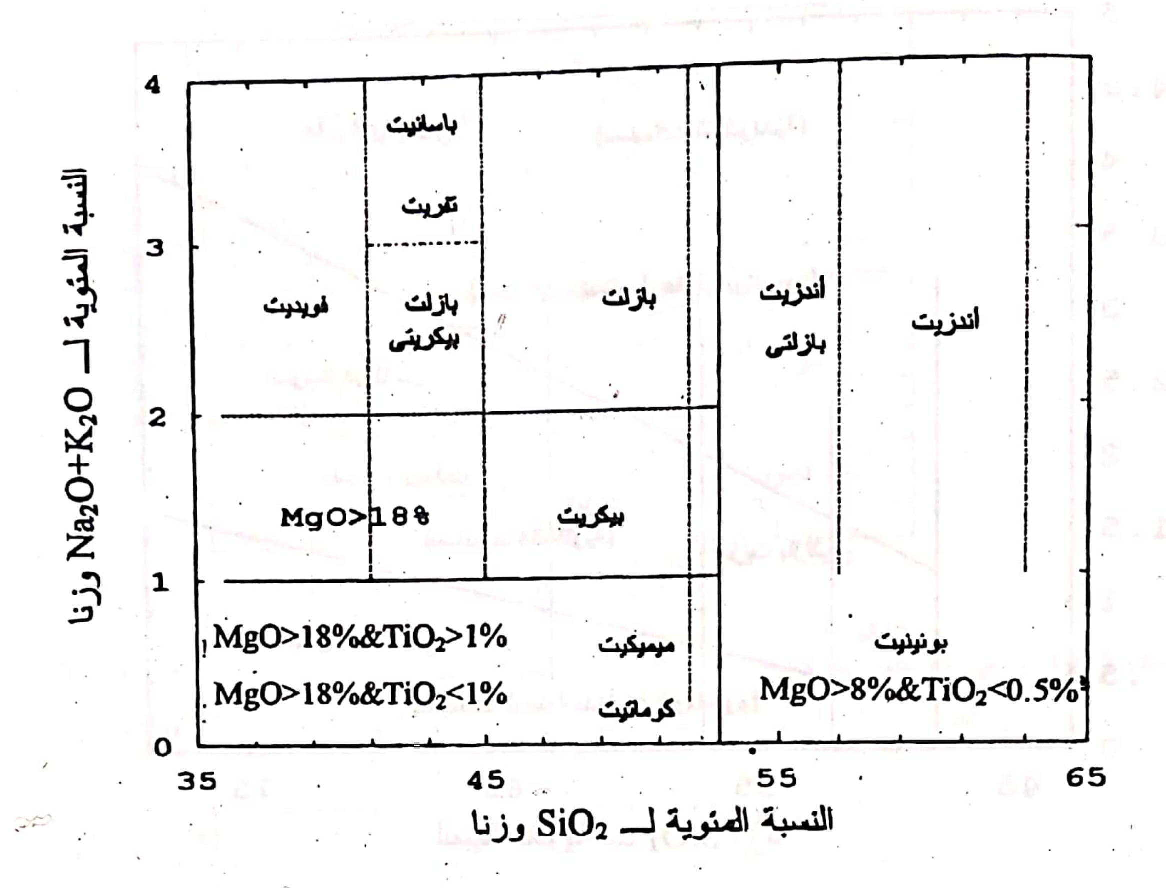
معادن الفلسبار، ويزداد تركيزها تدريجًا فى الفلسبارات متأخرة التبلور، أى التى تتكون عند درجات حرارة منخفضة نسبيا. فمثلا، يتزايد فى مجموعة فلسبار البلاجيوكليز إحلال الصوديوم والسليكون مكان الكالسيوم والألومنيوم بانتظام بانخفاض حرارة الصهارة وتقدم عملية التبلور. كذلك لا تظهر فلسبارات البوتاسيوم إلا فى آخر مراحل تبلور الصهارة كما سبق إيجازه فى شرح تسلسل بوين. ونظرا لأن الفلسبارات هى أكثر المعادن وفرة ووجوداً فى الصخور النارية، فقد لعبت القلويات دورا رئيسًا فى جيوكيمياء هذه الصخور، فلا تكاد تجد تقسيما أو تصنيفا لها أو منهجا لإيجاد العلاقات بينها يخلو من استخدام محتواها من القلويات، بل إن لجنة توحيد مصطلحات الصخور النارية وهى منبثقة عن الاتحاد الدولى للعلوم الجيولوجية "IUGS" كانت قد أوصت فى اجتماعها بكوبنهاجن عام 1988 أن تكون نسب السليكا والقلويات هى الأساس لتسمية وتصنيف الصخور البركانية.

من المعلوم أن الأساس فى تسمية الصخور النارية بوجه عام هو التركيب المعدنى النمطى الذى يمكن تحديده بالتقريب بالعين المجردة، وأكثر دقة باستخدام المجهر المستقطب. ولقد أوصى الاتحاد الدولى للعلوم الجيولوجية بهذا المعنى منذ أوائل السبعينيات ووضع الإطار لذلك على النحو الذى نشره ستريكآيزين Streckeisen عام 1976. ونظرا لأن الصخور البركانية تكون أحيانا دقيقة الحبيبات بدرجة لا تسمح بتحديد نسب مكوناتها المعدنية حتى بالمجهر، فقد أوصت اللجنة بأن يكون التركيب الكيميائى، وبالذات مجموع نسب القلويات إلى نسب السليكا، هو أساس التسمية فى هذه الحالة، وذلك على النحو الموضح فى شكل 5–7 ويطلق على هذا المنهج فى التسمية تصنيف تاس TAS classification وهى اختصار الكلمات الإنجليزية Total Alkalis-Silica. ويراعى عند تطبيق التصنيف أن يعاد حساب التحليل الكيميائى على أساس استبعاد نسب تركيز الرطوبة وفاقد الحرق (ماء التبلور، وثانى أكسيد الكربون، وثانى أكسيد الكبريت، ... إلخ). بعد ذلك يتم التأكد من أن العينات ليست من الصخور البركانية عالية المغنسيوم مثل البونينيت أو البيكريت التى يتم تصنيفها على نحو آخر كما هو موضح فى شكل 5–8. قد يستدعى الأمر حساب معيار لبعض الصخور لتحديد الاسم الجزرى الصحيح، وفى هذه الحالة يبقى على نسب أكاسيد الحديد الثنائية والثلاثية كما وردت بالتحليل دون تحويل جزء منها إلى الآخر.



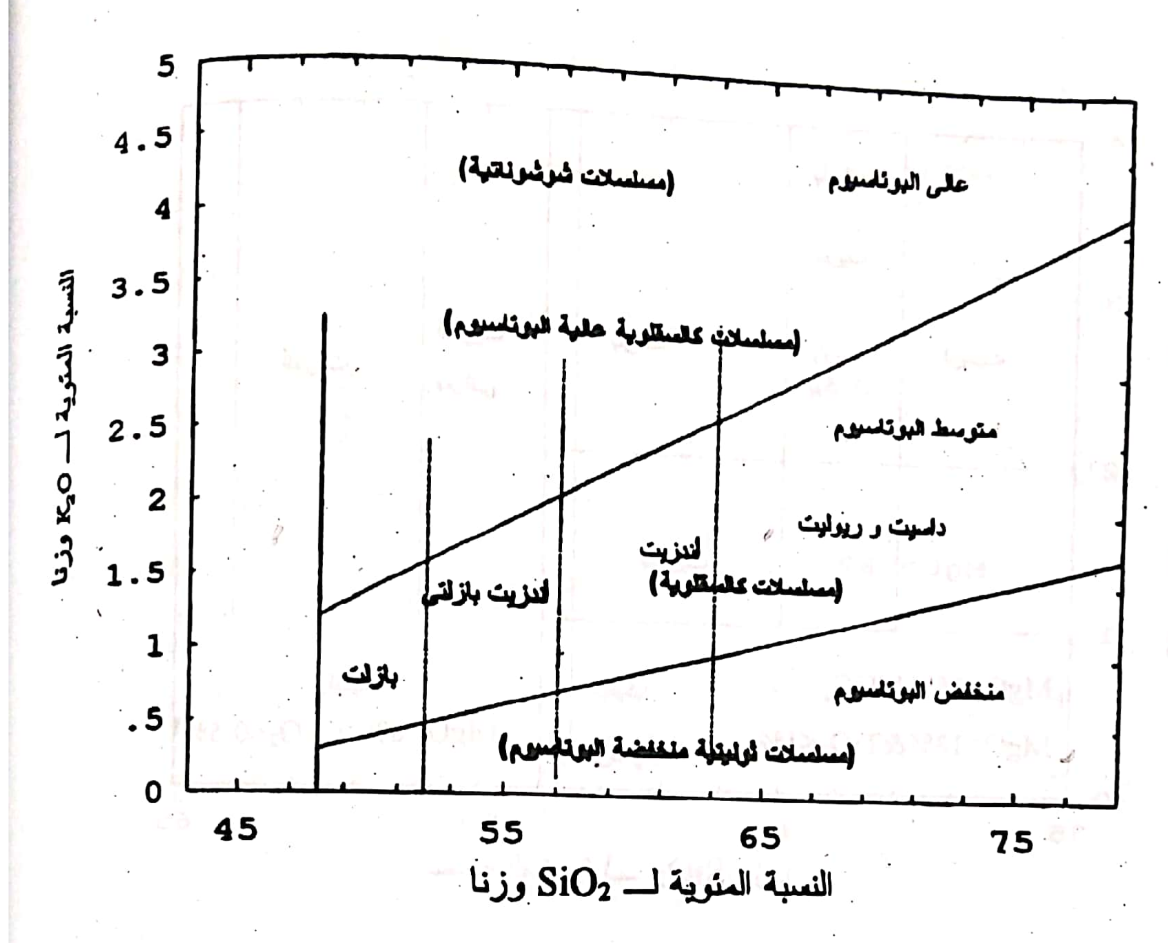
شكل 5-7 تصنيف وتسمية الصخور البركانية طبقا لمحتواها من السليكا والقلويات تبعا للنظام الموصى بـه من الاتحاد الدولى للعلوم الجيولوجية. عن: لوباز وآخرين (Le Bas *et al.* 1986) فـى لـوميتر وآخرين (Le Maitre *et al.* 1989). **Ol** = أوليفين عيارى و **Q** = كوارتز عيارى

يلاحظ أن هذا المنهج فى التقسيم مقصود منه تسمية الصخر لا أكثر وليست له أية دلالة نشئية أو أهمية علمية أخرى. كذلك يلزم اتخاذ الحيطة فى التعامل مع تحليل الصخور أو المتغيرة أو المتحولة أو التى تعرضت لتراكم بلورى cummulates فقد ينتج عن استخدامها تسميات خاطئة. وعموما يفضل عدم استخدام تحاليل تزيد فيها نسبة الرطوبة عن 2% وثانى أكسيد الكربون عن 0.5%، فيما عدا صخور البيكريت والبونينيت التى يمكن أن تستثنى من هذا القيد.



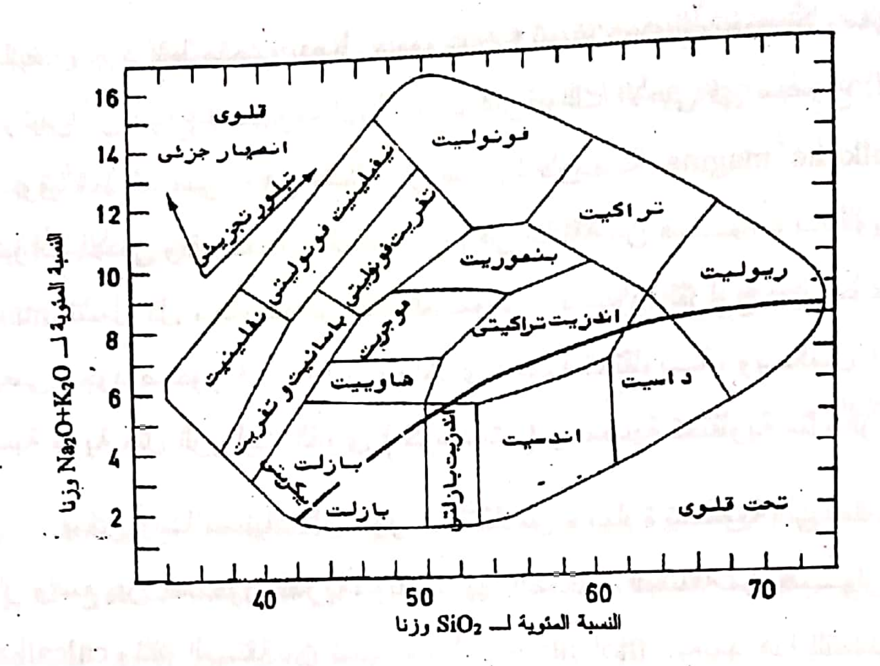
شكل 5-8 تصنيف الصخور البركانية عالية المغنسيوم.
عن: لوميتر وآخرين (Le Maitre *et. al.* 1989).

يتبع هذا التصنيف تصنيف فرعي لبعض الصخور مثل البازلت والأندزيت والداسيت والريوليت. وهو يعتمد على نسب السليكا والبوتاسيوم فقط، حيث يتم تصنيف هذه الصخور إلى عالية ومتوسطة ومنخفضة البوتاسيوم، كما هو موضح في شكل 5-9. ويجدر الإشارة إلى أن صفة عالي البوتاسيوم high-K لا تعني الصفة بوتاسي potassic التي تطلق على كثير من الصخور، إذ إن هذه الصفة الأخيرة تقتصر على الصخر إذا كانت نسب أكاسيد البوتاسيوم فيه أعلى وزناً من نسب أكاسيد الصوديوم ناقص 2، أي إن ($K_2O > Na_2O - 2$). وبالمثل، فإن الصفة صودي sodic تطلق على الصخر الذي يحتوي نسبة أكاسيد صوديوم وزناً أكثر من نسب أكاسيد البوتاسيوم وزناً ناقص 2 أي أن ($Na_2O>K_2O - 2$).

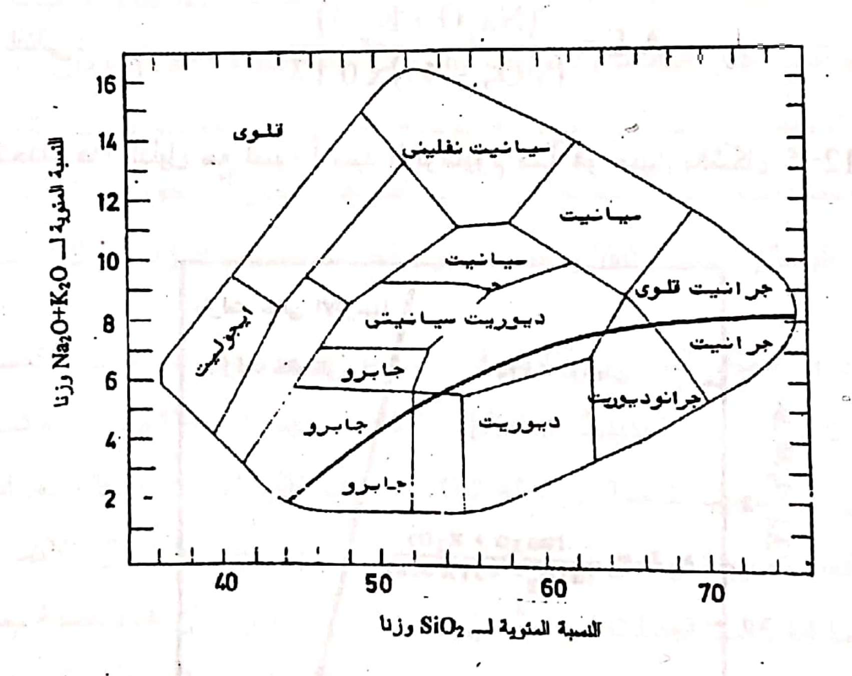


شكل 5–9 تصنيف الصخور البركانية تحت القلوية طبقا لمحتواها من البوتاسيوم والسليكا حسب طريقة لوميتر وآخرين (Le Maitre *et al.* 1989).

هناك تصنيف آخر وضعه كوكس Cox وآخرون عام 1979، وهو يماثل التقسيم السابق فى اعتماده على نسب السليكا ومجموع نسب القلويات، وهو فى نفس الوقت متفق تماما مع تصنيف الصخور البركانية المعتمد من الاتحاد العالمى للعلوم الجيولوجية IUGS كما يظهر من شكل 5 – 10. أما شكل 5– 11 فهو يعطى أسماء الصخور الجوفية المعادلة لتلك الصخور البركانية، وهى متفقة تماما مع أسماء الصخور الجوفية المعتمدة من الاتحاد والتى نشرها ستريكآيزن Streckeisen عام 1976. يلاحظ فى الرسوم الموضحة لهذه



شكل 5–10 تسمية الصخور البركانية العادية (غير البوتاسية) طبقا لكوكس وآخرين (Cox *et al.* 1979) الخط الفاصل بين الصخور القلوية والصخور تحت القلوية يرجع إلى مياشيرو (Miyashiro 1978).



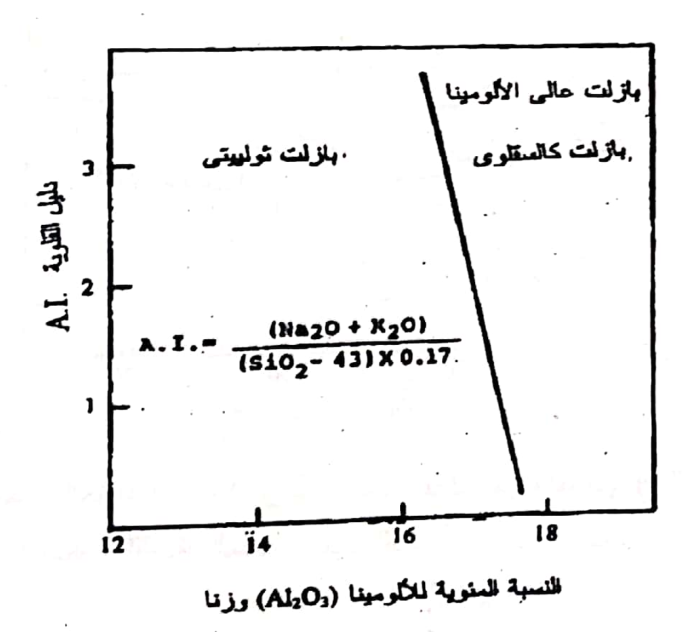
شكل 5–11 تسمية الصخور الجوفية العادية (غير البوتاسية) طبقا لكوكس وآخرين (Cox *et al.* 1979) الخط الفاصل بين الصخور القلوية والصخور تحت القلوية يرجع إلى مياشيرو (Miyashiro 1978).

التصانيف وجود خط منحنى يفصل مجموعتين رئيستين من الصخور كل منهما مشتق من نوع رئيس من أنواع الصهارة: الأولى ذات التركيزات الأعلى فى مجموع الأكاسيد القلوية وتقع فوق خط المنحنى. وهى مشتقة من صهارة قلوية alkalic magma، والثانية ذات التركيزات الأدنى وتقع تحت خط المنحنى وهى مشتقة من صهارة تحتقلوية subalkalic magma. تشمل كل مجموعة من هذه المجموعات صخورا تتراوح بين القاعدية والحمضية بما يعنى وجود صخور قاعدية قلوية وأخرى قاعدية تحتقلوية، وبالمثل فهناك صخور حمضية قلوية مثل الريوليت القلوى (كومنديت) وحمضية تحتقلوية مثل الريوليت العادى.

يمكن أيضا تصنيف الصخور المشتقة من صهارة تحتقلوية إلى قسمين رئيسين لهما انتشار واسع بين الصخور النارية، ونقصد بها الصخور المشتقة من صهارة كالسقلوية calcalkalic وتلك المشتقة من صهارة ثوليتية tholeiitic. يعتمد هذا التصنيف على ما يسمى دليل القلوية alkalinity index (A.I.) (كوكس وآخرين Cox *et al.* 1979) على النحو التالى:

$$A.I. = \frac{(Na_2O + K_2O)}{(SiO_2 - 43) \times 0.17}$$

ثم استخدام هذا الدليل مع نسبة أكسيد الألومنيوم كما هو مبين بالشكل 5-12.



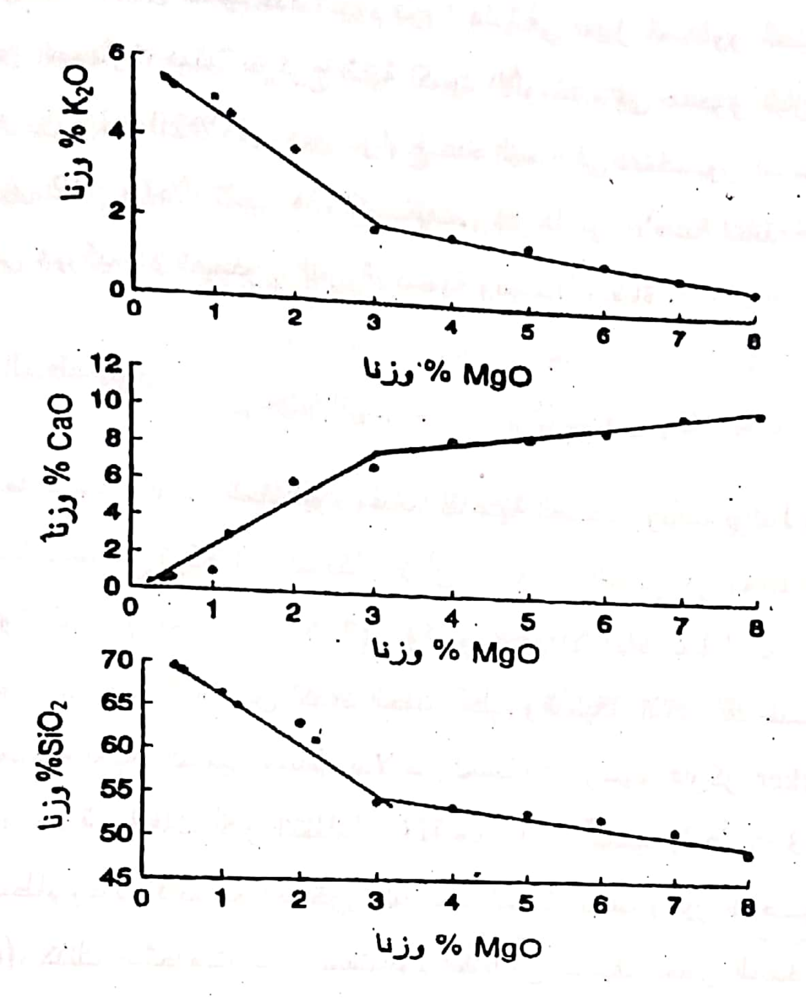
شكل 5-12 تصنيف الصخور البركانية (تحت القلوية) باستخدام معامل القلوية أمام الألومينا. عن: ميديلموست (Middlemost 1985).

يلعب محتوى أكسيد الألومنيوم دورا هاما فى تمييز الصخور المشتقة من هذين النوعين من الصهارة، فمثلا تتراوح نسبة أكسيد الألومنيوم فى صخور البازلت والأندزيت الكالسقلوية بين 16- 20%، فى حين تتراوح هذه النسبة فى صخور البازلت والأندزيت الثولييتية بين 12- 16%. تشير هذه التصانيف وغيرها إلى الأهمية الفائقة التى تلعبها أكاسيد القلويات فى جيوكيمياء الصخور النارية، تسمية وتصنيفا ونشأة.

الحديد والمغنسيوم

تعد نسب الحديد والمغنسيوم مقياسا لقاعدية الصخر. وبينما يرتبط تركيز العنصرين عادة ارتباطا سالبا مع تركيزات السليكا، إلا أن تركيزهما االنسبى فى معظم الصخور النارية يتفاوت تفاوتا كبيرا (راجع جدول 5-2). وقد وجد أن الارتباط السلبى بين أكاسيد المغنسيوم والسليكا أقوى من ذلك القائم بين أكسيد الحديد الكلى والسليكا. لذلك، فقد استخدمت نسبة المغنسيا المطلقة أحيانا كمتغير مستقل بدلا من السليكا فى رسوم هاركر Harker البيانية، إذ أعطت هذه النسبة علاقات أكثر انتظاما ودلالة مع باقى الأكاسيد (شكل 5-13)، ولكن يلاحظ أن هذا الانتظام يحدث فقط مع الصخور البركانية الحديثة نسبيا وغير المجواة (لم تتغير unaltered). كذلك استخدمت نسبة المغنسيوم أيضا فى تصنيف بعض الصخور أو تسميتها. فمثلا، استخدم بعض الباحثين النسبة 6% وزنا مغنسيوم كحد يفصل بين البازلت والأندزيت.

يوجد الحديد فى معظم الصخور النارية فى صورتين: حديد ثنائى التكافؤ (حديدوز ferrous) وثلاثى التكافؤ (حديديك ferric)، وتعد نسبتهما (FeO/Fe_2O_3) مؤشرا لمحتوى الصهارة من الأكسجين، خاصة فى حالة التأكد من عدم تأثر العينات المحللة بعوامل التجوية، كأن تكون العينات محضرة من لب مستخرج من الأعماق بعيدا عن نطاق الأكسدة oxidation zone ، أما إذا كانت العينات مجمعة من هذا النطاق الأخير، فإن هذه النسبة تعد مؤشرا لدرجة التجوية التى تعرض لها الصخر. تميل المعادن التى تحوى الحديد فى صورة حديدوز إلى اللون الرمادى أو الأخضر مثل الأوليفين، فى حين تأخذ المعادن التى تحوى الحديد فى صورة حديديك اللون الأحمر أو البرتقالى.



شكل 5–13 تغير أكاسيد البوتاسيوم والكالسيوم والسليكا أمام المغنسيا (من أنواع رسوم هاركر Harker).

يلعب التغير فى التركيزات النسبية للحديد الكلى و المغنسيوم بالصخور النارية دوراً فى غاية الأهمية خاصة فيما يتعلق بالآتى:

1–معرفة درجات التمايز

فمن المعلوم أن المغنسيا أكسيد مقاوم للصهر refractory (درجة انصهاره 2800 °م)، وبالتالى فإن الطرفيات المغنسيومية Mg-end members فى سلاسل الأوليفين والبيروكسين لها درجات انصهار أعلى من الطرفيات الحديدية Fe-end members، ويقود تبلورها من الصهارة إلى استنفاد المغنسيا بمعدل أسرع من أكسيد الحديدوز، مما ينتج عنه انخفاض تدريجى ملحوظ فى نسبة Mg/Fe مع تقدم التبلور، أى أنه كلما انخفضت هذه النسبة فى أحد صخور عشيرة مشتركة المنشأ كان هذا الصخر أكثر تمايزا. لذلك، فإن العينة المحتوية على

أعلى نسبة Mg/Fe (أو أعلى نسبة مغنسيوم) بين عينات العشيرة تعتبر أقرب العينات في التركيب الكيميائى للصهير الأولى بطبيعة كونها أقل العينات في التأثر بعملية التمايز الصهيرى. وقد استخدم العالم اليابانى كونو Kuno دليلا مشابها لتقدير درجة التمايز أطلق عليه دليل التجمد "S.I." solidification index أدخل فيه، بالإضافة إلى الحديد والمغنسيوم، العناصر القلوية بصفتها تسلك مساراً معاكسا لمسار المغنسيوم، ويقدر هذا الدليل على النحو التالى:

$$S.I. = 100\ MgO / (MgO + FeO + Fe_2O_3 + Na_2O + K_2O)$$

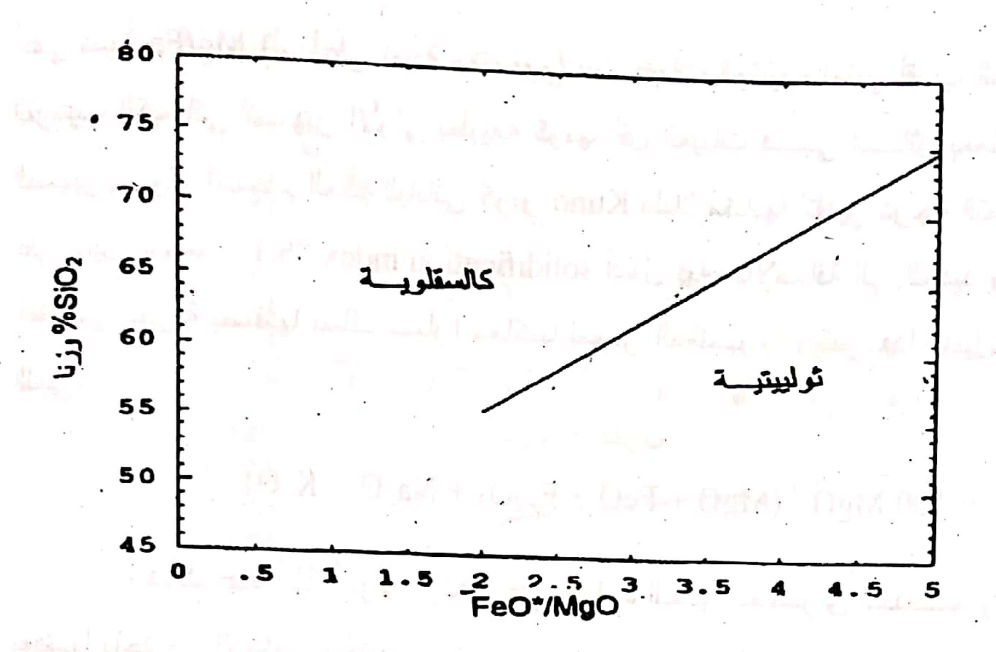
وهناك عدة أدلة أخرى ترتكز على الوفرة النسبية لعنصرى الحديد والمغنسيوم، بعضها يأخذ فى الاعتبار محتوى المنجنيز وبعضها يعتمد على مجموع المعادن المعيارية الداكنة المشتقة من العنصرين.

2-تصنيف أنواع الصهارة تحت القلوية .

وذلك باستخدام النسبة FeO*/MgO أمام نسبة السليكا (شكل 5-14) حيث يمكن تمييز العشائر الثولييتية عن الكالسقلوية. ويحدد ميل الخط الفاصل بين النوعين فى هذا الشكل باستخدام المعادلة:

$$FeO^* / MgO = 0.1562 \times SiO_2 - 6.685$$

حيث *Fe هو أكسيد الحديد الكلى فى صورة أكسيد حديدوز. يمكن تمييز نفس النوعين بتقدير درجة إثراء الحديد فى العشيرة باستخدام رسوم AFM الثلاثية الشائعة (شكل 5-15) حيث A هى مجموع الأكاسيد القلوية و F هى مجموع أكاسيد الحديد بعد تحويل كل الحديد إلى حديدوز و M هى المغنسيا. ومن المعروف أن نسب هذه الأكاسيد يعاد حسابها إلى 100 قبل توقيعها فى الرسم. من الممكن أيضا استخدام نسب العناصر بدلا من الأكاسيد و نصل إلى نفس النتيجة تقريبا. يلاحظ أن المنحنى فى شكل 5-15 يحدد مسار التغير فى نسب هذه الأكاسيد أثناء تطور عملية التبلور و تمايز الصهارة إلى مختلف صخور العشيرة، فتبدأ المنحنيات دائما قرب ضلع Mg-Fe، وهى العناصر التى تكثر فى الصهارات الأولية،



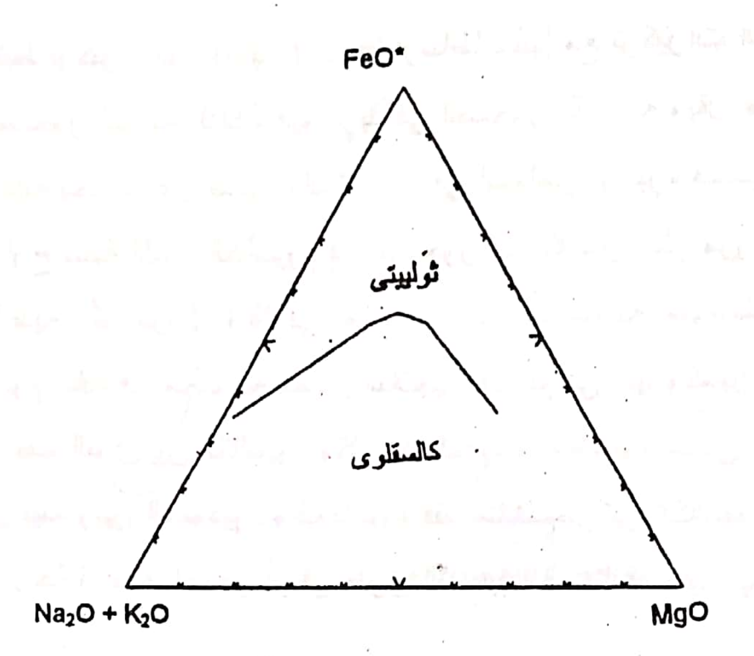
شكل 5-14 تصنيف الصخور تحت القلوية باستخدام نسبة الحديد الكلى إلى المغنسيا أمام السليكا.
عن: مياشيرو (Miyashiro 1974).

وتنتهى عادة قرب ركن الأكاسيد القلوية، وهى العناصر التى تتركز فى نهايات عمليات التمايز. الاختلاف الأساسى فى مسار التمايز بين نوعى الصهارة تحتى القلوية يظهر فى منتصف عملية التبلور، إذ يتجة منحنى تمايز الصهارة الثولييتية إلى ناحية ركن الحديد مشيرا إلى إثراء الصخور المتوسطة فى العشيرة بالحديد قبل انحداره ناحية ركن الأكاسيد القلوية، فى حين يتجه منحنى الصهارات الكالسقلوية دون إثراء ملحوظ بالحديد نحو ركن الأكاسيد القلوية.

هناك العديد من رسوم هاركر للتباين التى يختلف استخدامها باختلاف درجة التباين التى تحدث فى كل من الحديد والمغنسيوم، فهناك من يرسم مجموع أكسيدى الحديد أمام المغنسيا، وهناك من يستخدم نسبة أكسيد الحديد الكلى إلى أكسيد الحديد الكلى زائد أكسيد المغنسيوم أى

$$(FeO+Fe_2O_3) / (FeO+Fe_2O_3+MgO)$$

أمام السليكا و ذلك للوصول إلى نفس الغرض فى تمييز نوعى العشائر تحت القلوية. كما



شكل 5–15 علاقة AFM الثلاثية للقلويات (A) والحديد (F) والمغنسيوم (M)، يظهر فيها المنحنى الذى رسمه إيرفين وبارجار (Irvine and Barager 1971) ليفصل بين مسارات تبلور الصخور الثوليينية والكالسقلوية.

يوجد أيضا تصنيف تابع لهذه التصانيف الغرض منه تصنيف أدق لكلا النوعين إلى أصناف عالية ومتوسطة ومنخفضة البوتاسيوم على النحو الموضح فى شكل 5–9.

من المعاملات الهامة التى تستخدم حاليا على نطاق واسع "العدد المغنسيومى mg-number"، وهو عبارة عن النسبة الذرية المئوية لكاتيونات المغنسيوم إلى مجموع كاتيونات المغنسيوم والحديدوز $100\times\left[\frac{Mg}{Mg+Fe^{2+}}\right]$. و يعتمد هذا المعامل إلى حد كبير على نسبة إثراء الحديد فى الصخر و على درجة تأكسده. لذلك، فإن الصخور الكالسقلوية يكون عددها المغنسيومى أعلى من الصخور الثوليتية عند أى تركيز محدد للسليكا. و نظرا لأن المغنسيوم ينخفض بزيادة درجة إثراء الحديد فإنه يتوقع أن تحتفظ العشائر الكالسقلوية بأعداد مغنسيومية ثابتة تقريبا و مرتفعة فى نفس الوقت.

الكالسيوم

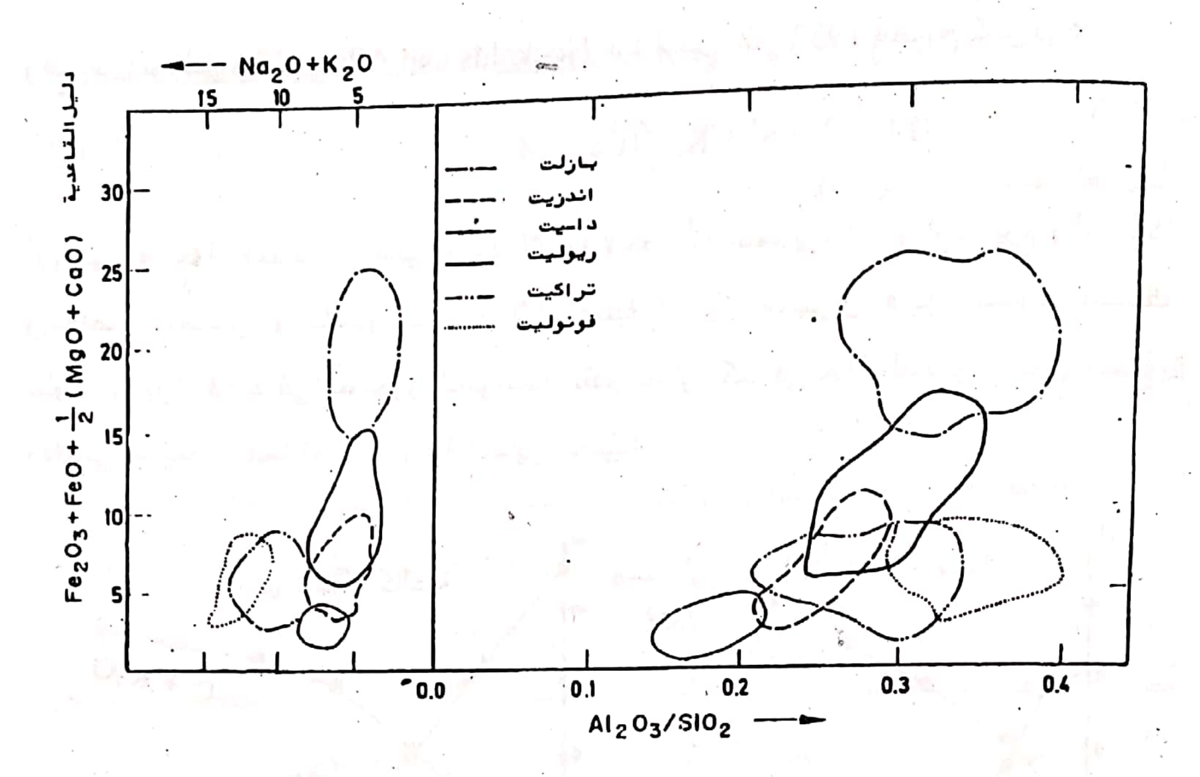
يرتبط تركيز الجير (CaO) lime ارتباطا سلبيا مع تركيزات السليكا والأكاسيد القلوية فى الصخور النارية. لذلك، فهو يزيد فى الصخور القاعدية ويقل حتى يكاد يختفى فى الحمضية، ولكنه يختلف عن الحديد والمغنسيوم فى انخفاض تركيزه فى الصخور فوق القاعدية. تتراوح نسبة أكسيد الكالسيوم فى الصخور النارية بين أكثر من 14 % فى بعض الصخور القاعدية وأقل من 0.1 % فى بعض الصخور الحمضية بمتوسط عام حوالى 5 %. يتركز الكالسيوم عادة فى مجموعة معادن البلاجيوكلاز ثم فى البيروكسين الكلسى. ونظرا للارتباط الموجب القوى بين الكالسيوم وكل من الحديد والمغنسيوم من جانب والارتباط السالب القوى بينه وبين الصوديوم والبوتاسيوم فقد استخدم تركيز الكالسيوم فى عدة أغراض أهمها تقدير درجة قاعدية الصخر أو فى طرق التصنيف المختلفة، وفيما يلى بعض من الأمثلة:

1- **حساب دليل القاعدية basicity index "B.I."** على النحو التالى:

$$B.I. = Fe_2O_3 + 1/2\,(MgO + CaO)$$

ثم استخدام هذا الدليل أمام نسبة الألومينا إلى السليكا أو أمام مجموع نسب الأكاسيد القلوية كما فى الشكل 5–16 بغرض تسمية الصخور البركانية. عندما يتفق جانبى هذا الشكل على اسم صخر معين، فإن نسب جميع العناصر الرئيسة تقريبا تكون قد اشتركت فى تصنيف الصخر أو تحديد اسمه.

2- **تحديد ما يسمى بدليل العشيرة suite index** كما اقترحه بيكوك Peacock عام 1931 وذلك بعمل رسوم هاركر لمجموعة من الصخور المرتبطة المنشأ بحيث يرسم منحنى لمجموع الأكاسيد القلوية فى العينات المختلفة أمام السليكا، ويرسم منحنى آخر لأكسيد الكالسيوم أمام السليكا لنفس العينات (شكل 5–17)، ونظرا للتناقض بين القلويات والكالسيوم فى ارتباطهما مع السليكا، فإن المنحنيين يأخذان انحدارين متعاكسين بحيث يلتقيان فى نقطة يتساوى فيها تركيز مجموع الأكاسيد القلوية بتركيز أكسيد الكالسيوم. ونظرا إلى أن درجة انحدار المنحنيات تعتمد إلى حد كبير على نوعية الصهارة الأولية، فإن نسبة السليكا المقابلة



شكل 5–16 تسمية الصخور البركانية باستخدام دليل القاعدية أمام نسبة الألومينا إلى السليكا وأمام مجموع تركيزات الأكاسيد القلوية.عن: شورش (Chorch 1975).

لنقطة التقاء المنحنيين تختلف من عشيرة إلى أخرى، وتسمى دليل العشيرة، وبالتالى يمكن استخدامها فى تصنيف الصهارة على النحو التالى:

	دليل العشيرة
عشيرة قلوية (مشتقة من صهارة غنية بالقلويات)	أقل من 51
عشيرة قلوية–كالسية	51 - 56
عشيرة كالسية–قلوية	56 - 61
عشيرة كالسية (مشتقة من صهارة فقيرة بالقلويات)	أعلى من 61

ويطلق على هذا الدليل أحيانا دليل الكالسقلوية alkali-lime index وأحيانا أخرى دليل بيكوك Peacock index.

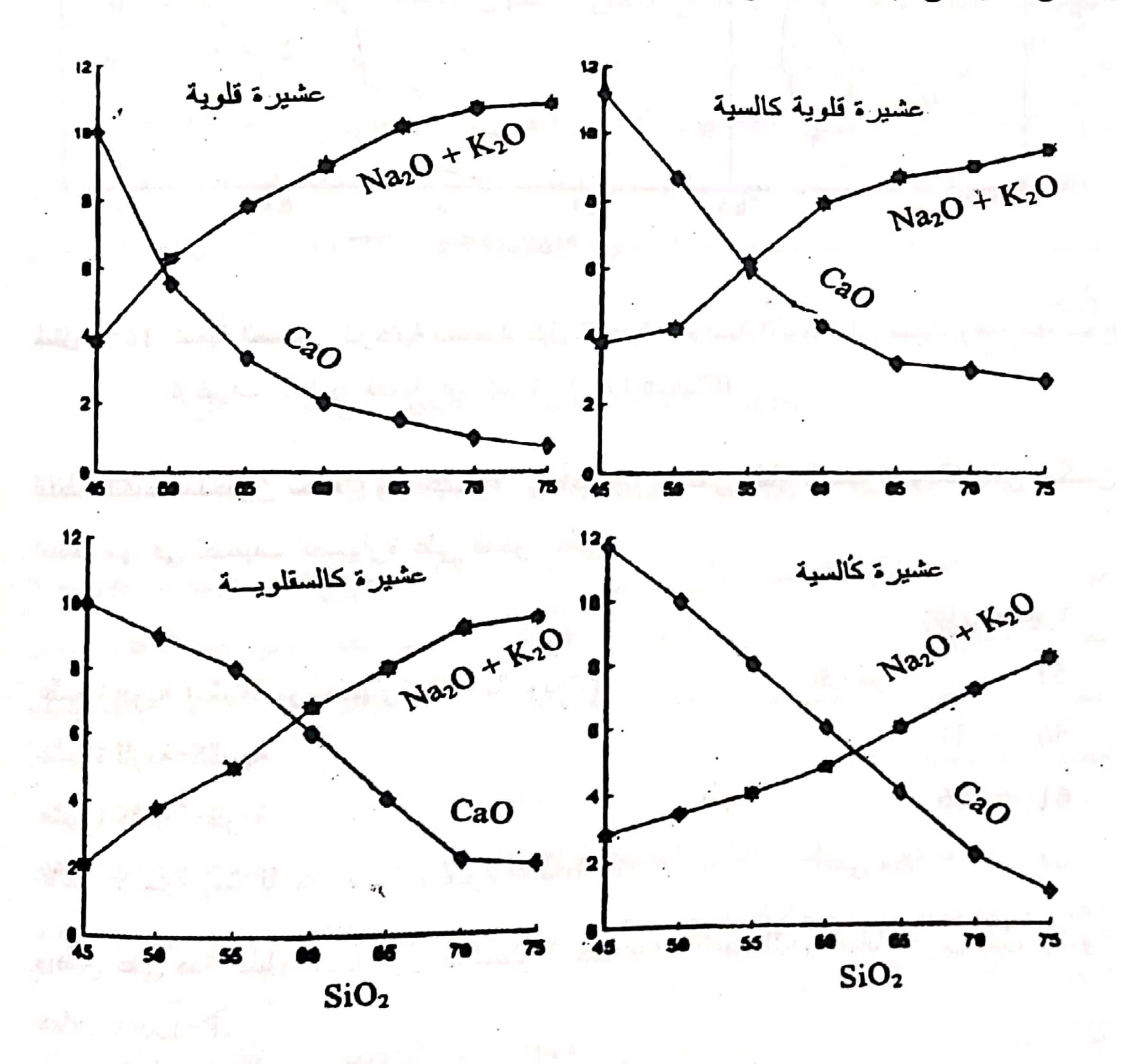
3– **تحديد درجة التمايز الصهيرى** بحساب دليل التمايز differentiation index كما اقترحه لارسن Larsen عام 1938 وذلك على النحو التالى:

$$\text{Larsen D.I.} = 1/3\ SiO_2 + K_2O - (FeO + MgO + CaO)$$

وقد عدل نوكلدز وألان Nockolds and Allen هذا الدليل عام 1953 ليصبح كما يلى:

$$D.I. = 1/3\ Si + K - (Ca + Mg)$$

أى إنهما قد حذفا الحديد من الدليل وذلك لأنهما لاحظا أنه بينما يزداد البوتاسيوم والسليكا وينخفض المغنسيوم والكالسيوم تدريجيا أثناء عملية التمايز الصهيرى، فإن الحديد يسلك سلوكا مغايرًا، فيزيد فى الصخور المتوسطة بتقدم التمايز كما فى حالة الصخور الثولييتية، وبالتالى قد يعطى قيما تحجب درجة التمايز الحقيقية.



شكل 5–17 منحنيات تغير مجموع الأكاسيد القلوية وأكسيد الكالسيوم أمام السليكا لأربع عشائر من الصخور النارية المختلفة.

4- **تمييز أنواع الجرانيت** إلى جرانيت منخفض الكالسيوم (أكسيد الكالسيوم أقل من 1 %) أو جرانيت عالى الكالسيوم (أكسيد الكالسيوم أعلى من 1 %). وبديهى أن النوع الأخير أقل تمايزًا من النوع الأول.

التيتانيوم

ترتبط التيتانيا titania TiO_2 ارتباطا وثيقا بأكسيد الحديد الكلى (FeO*) وبالتالى فلها ارتباط عكسى بالسليكا، ويتراوح تركيزها بين 0.3 و 2.8 % بمتوسط حوالى 1 %. يُوجَد الجزء الأكبر من تيتانيوم الصخور النارية فى معدنى التيتانوماجنتيت و الإلمنيت، ولكنه يوجد أيضا بكثرة فى معادن البيروكسين و الأمفيبول و الميكا حيث يحل مكان الألومنيوم فى تناسق سداسى بطريقة الأسر capture بسبب شحنته الأعلى.

يلعب التيتانيوم دوراً هامًا فى تمييز بعض أنواع الصهارة الأولية والوضع البنيوى الذى نشأت فيه تلك الصهارات. فمثلا، تزيد نسبة التيتانيا بتقدم عملية التمايز الصهيرى فى العشائر الثوليتية تماما كما يحدث للحديد، وتصل إلى أعلى تركيزها فى الصخور المحتوية على سليكا ما بين 50 – 57 % قبل أن تبدأ فى الانخفاض مع زيادة السليكا، فى حين لا يحدث مثل هذا الارتفاع فى الصخور الكالسقلوية حيث تنخفض التيتانيا وأكسيد الحديد باطراد مع ارتفاع السليكا. وقد أرجع هذا التناقض بين الصخور الثوليتية والكالسقلوية إلى تبلور الماجنتيت فى جميع مراحل السلاسل الكالسقلوية حيث لوحظ أن التغير فى ميل منحنيات هاركر Harker للتيتانيا وأكاسيد الحديد أمام السليكا يتوافق دائما مع ظهور معدن الماجنتيت على شكل حبيبات سماقية.

من ناحية أخرى، تتميز جميع الصخور البركانية المتكونة عند حواف الألواح المتداخلة بانخفاض نسبة التيتانيا، ويندر أن تتجاوز هذه النسبة 1.3% فى صخور البازلت والأنديزيت المتكونة فى الأقواس البركانية، فى حين ترتفع هذه النسبة فى الصخور المتكونة عند حواف اللوحات المتباعدة أو فى داخل اللوحات إلى مستويات تتجاوز معظمها القيم

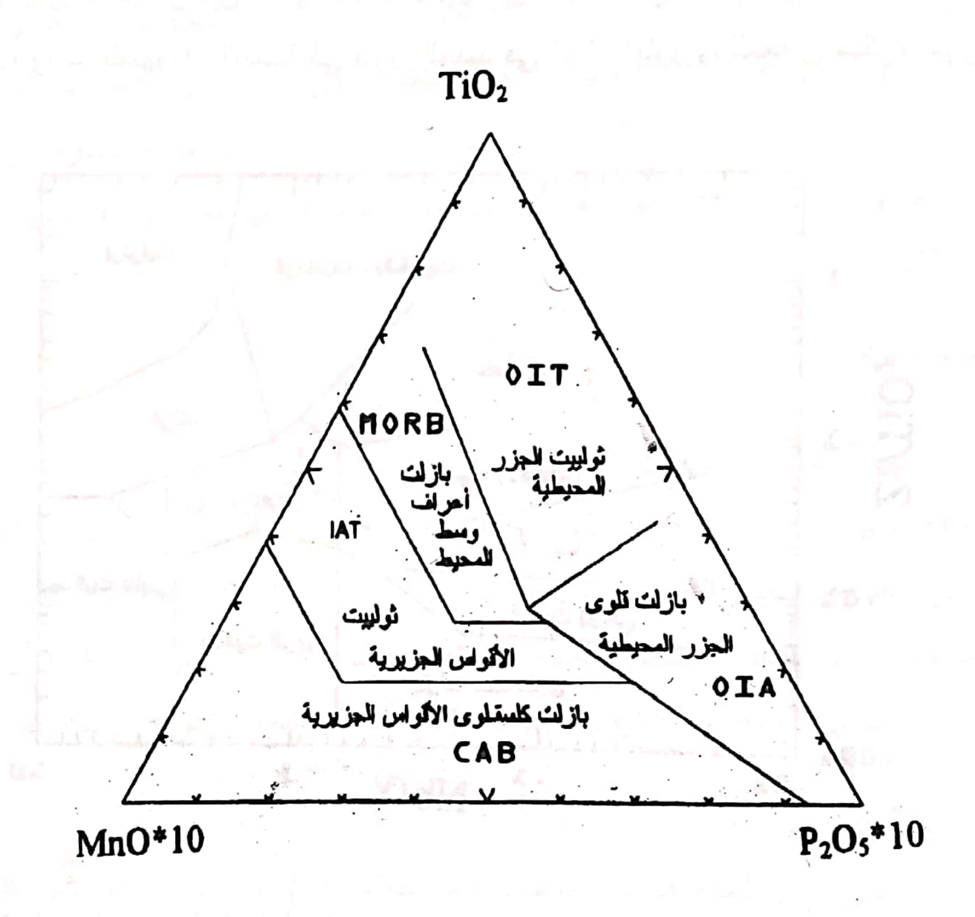
المذكورة. ويعطى جدول 5-3 متوسطات تركيز التيتانيا فى صخور بركانية حديثة المنشأ فى أوضاع تكتونية مختلفة.

جدول 5-3 متوسطات تركيز التيتانيوم فى صخور بركانية ذات نشأت تكتونية متباينة

نوع الصخر	TiO_2 %	بيئة النشـــــأة
بازلت	1.49	أعراف وسط المحيط الأطلنتى (MAR)
بازلت	1.77	ارتفاعات شرق الباسيفيك (EPR)
بازلت	1.19	أعراف وسط المحيط الهندى (IOR)
بازلت	1.46 - 0.61	أحواض خلف الأقواس (BAB)
بازلت قلوى	2.15	داخل ألواح محيطية (هاواى) (HAB)
بازلت قلوى	3.95 - 1.55	فيوضات بازلتية قارية (CFB)
بازلت قلوى	5.64 - 3.71	بيئات أخدودية (Rifts)
بازلت ثولييتى	2.57	داخل ألواح محيطية (HTB)
بازلت ثولييتى	0.52	أقواس جزيرية (IATB)
بازلت كالسقلوى	0.70	أقواس جزيرية (IA)
بازلت كالسقلوى	1.14	أقواس بركانية نشطة (الأنديز) (VA)
ثولييت	2.63	جزر محيطية (OIT)
ثولييت	0.80	أقواس جزيرية (IAT)
ثولييت	1.00	فيوضات قارية (CFT)
أندزيت بازلتى	1.27	أقواس بركانية نشطة (الأنديز) (AVA)
أندزيت	0.95	أقواس بركانية نشطة (الأنديز) (AVA)
باسانيت	3.64	بيئات أخدودية (Rifts)
موجريت	2.23	بيئات أخدودية (Rifts)
بنموريت	0.81	بيئات أخدودية (Rifts)
تراكيت	0.22	بيئات أخدودية (Rifts)
بونينيت	0.33 - 0.12	أحواض خلف الأقواس (BAB)

عن: بيانات من ويلسن (Wilson 1989) و رولينز (Rollins 1993)

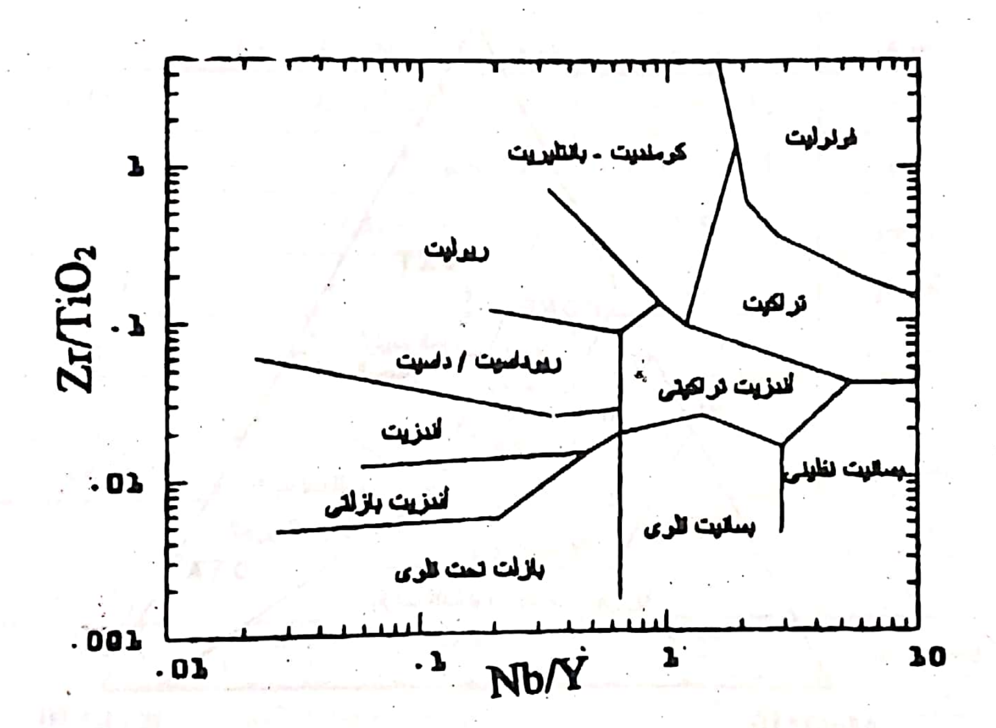
يعد التيتانيوم أحد العناصر المحدودة الحركة immobile أثنـــاء عمليـــات التحـــول الإقليمى، ولذلك يستخدم مع بعض العناصر الأخرى الشبيهة (فى هذا السلوك) فى كثير مـــن رسوم التمييز البيانية discrimination diagrams، فيستخدم مثلا مـــع المنجنـــيز والفسـفور (شكل 5–18) أو مع الزركونيوم والنيوبيوم واليتريوم (شكل 5–19) لبيان الأوضاع التكتونية المحتملة لنشأة بعض أنواع الصهارة البازلتية أو التجمعات الصخرية التى ينحصر محتواهـــا من السليكا بين 45 و 54 % فقط.



شكل 5–18 استخدام أكاسيد التيتانيوم والمنجنيز والفسفور فى التعرف على البيئات التكتونية القديمة المحتملة. عن مولين (Mullen 1983).

المنجنيز و الفوسفور

يعد المنجنيز والفوسفور من العناصر قليلة الوفرة minor elements فى الصخور النارية بشكل عام، ويندر أن يصل تركيز أى منهما إلى أكثر من واحد فى المائة. يُوجَد المنجنيز فى الصهارة كأيون ثنائى التكافؤ. ونتيجة لتشابه الشحنة والسالبية الإلكترونية، فإنه يحل مكان أيون الحديدوز فى المعادن الحديدومغنيسية. ولكن، نظرا لكون أيون المنجنيز أكبر حجما من أيون الحديدوز فإن النسبة Mn/Fe تزيد فى النواتج المتأخرة لعملية التمايز الصهيرى، وذلك للسهولة النسبية فى قبول الحديد فى البناء البلورى للمعادن مبكرة التبلور.



شكل 5-19 استخدام نسبة Zr/Ti أمام نسبة Nb/Y فى تسمية الصخور البركانية وتصنيفها. عن: ونشستر و فلويد (Winchester & Floyd 1977).

يعيب المنجنيز سهولة تحريكه بعوامل التحول أو التغير، ولذلك فإن تركيزه فى الصخور القديمة التى تعرضت لأى من درجات التحول لا تعبر فى أغلب الأحيان عن التركيز الأصلى فى الصخر، وبالتالى فهى نادرا ما تستخدم فى رسوم التمييز أو التصنيف.

أما الفوسفور فإنه يوجد فى الصخور النارية وبشكل رئيس فى معدن الأباتيت، الذى يحتوى على حوالى 18 % فوسفور. هناك جزء بسيط من الفوسفور لا يدخل فى الأباتيت ولكن يدخل فى معادن ثانوية أخرى، مثل المونازيت والزينوتيم، والتى توجد فى بعض الصخور الجوفية المتوسطة والحمضية. يوجد المنجنيز أيضا فى بعض الصخور القلوية، كالسيانيت النفلينى والبيجماتيت وبعض أنواع الجرانيت التى تحتوى على معادن فوسفاتية لعناصر الليثيوم والبريليوم والألومنيوم والمغنسيوم. يمكن للفوسفور أن يحل مكان السليكون فى بعض المعادن السليكاتية، فقد تصل درجة إحلال ذرات الفوسفور مثلا فى معدن الزيركون إلى سدس عدد ذرات السليكون، ويتم التغلب على الفرق فى التكافؤ بين الفوسفور P^{5+} والسليكون Si^{4+} بحدوث إحلال متزامن بذرات من العناصر الأرضية النادرة لذرات من الزركونيوم. وعموما فإن الفوسفور يقل فى الصخور المتفارقة فى المراحل الأولى للتمايز المتأخر التبلور.

المــــاء

يُرصد الماء فى التحاليل الجيوكيميائية كمكونين: الأول ماء سالب تتبعه علامة (-) أى H_2O^- وهو يشير إلى نسبة ما تفقده العينة من وزنها عندما تسخن إلى درجة 105 مئوية (وقد يتكرر التسخين حتى الحصول على وزن ثابت). ويُعد الماء السالب مجرد تقدير للرطوبة التى علقت بمطحون العينة كما تلقاه المحلل الكيميائى وليس له أى صلة بالتركيب الكيميائى للعينة، ولذلك يفضل حذفه وإعادة حساب النسب بدونه خاصة عند عمل المقارنات.

المكون الثانى للماء هو ماء موجب تتبعه علامة (+) أى H_2O^+ وهو يشير إلى نسبة ما تفقده العينة من وزن عند حرقها إلى أعلى من 1000 درجة مئوية (بعد التصحيح لمقدار ثانى أكسيد الكربون أو أية غازات أخرى – إن وجدت – فى العينة)، وقد يتكرر الحرق حتى الحصول على وزن ثابت.

يمثل ماء التبلور هذا، الماء الذى يدخل فى التركيب البلورى الكيميائى لبعض المعادن، مثل الهورنبلند، والبيوتيت، والمسكوفيت، والإبيدوت، والأنالسيم، وغيرها، وبالتالى

فهو يعد مكونا أساسيا فى الصخر. يحذف الماء الموجب فى بعض الأحيان كما فى حالة حساب معيار CIPW لأن المعادن المحتوية على ماء تبلور مثل الهورنبلند والبيوتيت لا تحسب عادة ويحسب البيروكسين اللامائى بدلا منها. وتتشابه هذه العملية إلى حد ما مع ما يحدث فى الطبيعة، إذ تتخلص الصهارة عادة من مكوناتها المتطايرة، بما فيها الماء، عند وصولها إلى سطح الأرض مكونة صخوراً بركانية. على العكس من ذلك، فإن الصخور الجوفية تحتفظ بهذا الماء عند تبلورها، لذلك فقد يمثل الماء الموجب فى هذه الحالة محتوى الماء فى الصهارة، ولكن هناك احتمالا أن يمثل الماء الموجب أيضا كمية الماء التى اكتسبها الصخر أثناء تغيره، فيتغير مثلا، الأوليفين أو البيروكسين إلى معادن السربنتين أو الأمفيبول أو الكلوريت عند تعرضها لعوامل خارجية، وكلها معادن ثانوية لم تتكون بالتمايز الصهيرى، وبالتالى لا يدل ارتفاع نسبة الماء فى التحليل على ارتفاع نسبة الماء فى الصهارة.

تستخدم نسبة الماء الموجب (H_2O^+) فى حالة ظهور بعض المعادن الثانوية للدلالة على مدى التغير الذى تعرض له الصخر، وبالتالى لمدى تحرك عناصر أخرى وانتقالها من أو إلى الصخر، بل إنه يمكن رفض أو قبول أى تحليل بناء على محتواه من هذا المكون. ويُحجم كثير من الجيوكيميائيين عن استخدام تحاليل محتوية علي نسبة عالية من الماء الموجب (H_2O^+) بغرض استنتاج نوعية الصهارة أو بيئات تكونها خاصة فى الصخور القديمة التي تعرضت للتحول والتغير لأنه لا يمكن فى هذه الحالة الجزم بما إذا كانت الأكاسيد الأخرى قد تعرضت للفقد أو الزيادة فى عمليات التحول والتغير هذه.

العناصر النزرة

تشمل العناصر النزرة trace elements بقية العناصر التى لم يرد ذكرها بين العناصر الرئيسة المذكورة أعلاه، التى تقل تركيزاتها فى معظم المواد الجيولوجية عن 0.1 % وترصد تحاليلها عادة كعناصر وليس كأكاسيد، ووحدة تركيزها "جزء من مليون" (ج م م — ppm). ونظرا لتركيزاتها البالغة الانخفاض، فإنها لا تؤثر ولا تتحكم فى نوعية المعادن التى تتبلور من الصهارة.

Scanned by CamScanner

توجد هذه العناصر على شكل شوائب عالقة ومشتتة dispersed فى المعادن الرئيسة المكونة للصخور أو تتركز ــ فى حالة عدم قدرتها على التوافق مع البناء البلورى للمعادن الرئيسة فى بقية الصهارة ــ مكونة معادن إضافية فى آخر مراحل التبلور التفاضلى.

وتجدر الإشارة إلى أن تصنيف أى عنصر كنزر أو رئيس ليس تصنيفا مطلقا بل يتغير أحياناً، فعلى سبيل المثال لا الحصر، يعتبر البوتاسيوم عنصرا رئيسا فى صخر الجرانيت، ولكنه عنصر نزر فى صخر البريدوتيت.

ويتجاوز عدد العناصر النزرة السبعين عنصرا، لكن كثيرا منها يتشابه فى خواصه الجيوكيميائية، خاصة ما يتعلق منها بالسلوك أثناء عملية التبلور من الصهارة. يتأثر انفصال العناصر من الصهارة أثناء تبلورها، إلى جانب درجة الحرارة، بتركيز عنصرى السليكون والألومنيوم اللذين يتحكمان بدرجة كبيرة فى نوعية المعادن المتبلورة وبنائها البلورى، إذ تعمل هذه المعادن كشباك بلورية تقوم بفرز أيونات العناصر الأخرى فى الصهارة، فلا تسمح للعنصر (رئيسًا كان أو نزراً) بدخولها ما لم تتوافر فيه عدة شروط تتعلق بحجم ذراته وما تحمله من شحنة كهربية بشكل يسمح بتكوينه رابطة كيميائية قوية مع بقية العناصر. ونظرا إلى أن هذه الشروط قد تنطبق على أكثر من أيون فى وقت واحد لذلك كان من البديهي أن توجد قاعدة أو مجموعة من القواعد تنظم دخول العناصر المختلفة وأولويات تثبيتها فى أى بناء بلورى من الصهارة.

قواعد انفصال العناصر من الصهارة

كان أول من تنبه إلى السلوك المنتظم لانفصال العناصر أثناء عملية التبلور التفاضلى للصهارة وصاغ قواعده كوسيلة للتنبؤ بالاتجاه الذى سيسلكه عنصر معين خلال عملية التبلور هو العالم النرويجى جولدشميدت Goldschmidt فى عام 1937، ولذلك تُنسب هذه القواعد إليه وتعرف بقواعد جولدشميدت Goldschmidt rules وهى:

1) إذا تساوى أيونان فى الشحنة وفى طول نصف القطر، فإنهما يدخلان البناء البلورى بنفس الدرجة من السهولة.

2) إذا تساوى أيونان فى الشحنة وتقاربا فى طول نصف القطر، فإن الأيون الأصغر حجما يُقبل فى البناء البلورى بسهولة أكثر.

3) إذا تقارب أيونان فى طول نصف القطر، واختلفا فى شحنتيهما فإن الأيون ذا الشحنة الأعلى يُقبل فى البناء البلورى بسهولة أكثر.

ولا يقتصر تطبيق قواعد جولدشميدت على العناصر النزرة بل يتعدى تطبيقها على معظم العناصر الرئيسة، فهى تفسر كثيرا من التتابعات المعدنية التي ورد ذكرها فى تسلسل بوين Bowen للتفاعل. فتفسر هذه القواعد مثلا، لماذا يسبق أيون الكالسيوم Ca^{2+} (1.08 أنجستروم) أيون الصوديوم Na^{+} (1.10 أنجستروم) فى دخول البناء البلورى للفلسبارات وذلك بسبب شحنته الأعلى (قاعدة 3). كذلك تفسر القاعدة رقم 2 لماذا يسبق أيون المغنسيوم Mg^{2+} (0.8 أنجستروم) أيون الحديدوز Fe^{2+} (0.86 أنجستروم) فى دخول جميع المعادن الحديدومغنيسية مثل الأوليفين والبيروكسين والأمفيبول، حيث تزيد نسبة المغنسيوم\الحديد (Mg/Fe) فى المعادن الأسبق تكونًا. ولكن لاشك أن أكثر تطبيقات قواعد جولدشميدت هى فى مجال التنبؤ بنظام وتتابع إزالة العناصر النزرة من الصهارة.

ونظرا لانخفاض وجود أيونات العناصر النزرة فى الصهارة، فهى تعجز فى معظم الحالات عن تكوين معادن خاصة بها. لذلك، فهى تحاول أن تدخل فى تركيب المعادن الرئيسة التى تنفصل من الصهارة، وذلك بأن تحل مكان أحد العناصر الرئيسة المكونة لها دون أن يؤثر ذلك على الترتيب البنائى أو النظام البلورى للمعدن. يطلق على دخول العناصر النزرة بهذه الطريقة إحلال متشاكل isomorphous replacement.

ويخضع مدى إحلال عنصر نزر لعنصر رئيس إلى قواعد جولدشميدت مع بعض التحوير والإضافة على النحو التالى:

1 – يمكن لعنصر رئيس أن يستبدل على نطاق كبير بعنصر نزر له نفس الشحنة إذا لم تختلف أنصاف أقطار أيوناتهما بأكثر من 15 %، ويسمى هذا الشكل إحلالا بالتستر أو التخفى camouflage، ومن أمثلته إحلال أيون النيكل Ni^{2+} (0.77 أنجستروم) أو الكوبلت Co^{2+} (0.83 أنجستروم) مكان المغنسيوم Mg^{2+} (0.80 أنجستروم) فى معادن الأوليفين والبيروكسين.

2 – يمكن لكتيونات العناصر النزرة التى تختلف شحناتها بوحدة واحدة فقط عن شحنات العناصر الرئيسة القريبة الحجم أن تحل محلها بسهولة. أما إذا تجاوز الاختلاف فى الشحنة أكثر من واحد صار الإحلال صعبا ولكنه يحدث فى حالات نادرة. فإذا كانت شحنة العنصر النزر أكبر من شحنة العنصر الرئيس، سمى هذا النوع من الإحلال إحلالا بالأسر capture ومن أمثلته إحلال الباريوم Ba^{2+} (1.44 أنجستروم) مكان البوتاسيوم K^{+} (1.46 أنجستروم) فى معادن الفلسبارات. أما إذا كانت شحنة كاتيون العنصر النزر أقل من شحنة كاتيون العنصر الرئيس أطلق على هذا الشكل من الإحلال إحلالا بالقبول admission، ومن أمثلته إحلال الليثيوم Li^{+} (0.82 أنجستروم) مكان المغنسيوم (0.8 أنجستروم). ويلاحظ أنه عند تنافس كاتيونين نزرين على شغل مكان معين لعنصر رئيس، فإن الأولوية تعطى للكاتيون الذى يكون رابطة أقوى مع جيرانه من الأيونات الأخرى؛ وهذا ينطبق على الكاتيون الأصغر حجما أو الأعلى شحنة أو كلاهما.

3 – قد لا يحدث إحلال بين بعض الكاتيونات رغم عدم وجود ما يتعارض مع إمكانية الإحلال من حيث الحجم والشحنة، وذلك بسبب اختلاف نوع الروابط، فمثلا كاتيونى النحاس Cu^{2+} (0.81 أنجستروم) والمغنسيوم Mg^{2+} (0.8 أنجستروم) متطابقان تقريبا فى الحجم والشحنة، ومع ذلك لا يحل النحاس فى معادن المغنسيوم بأى درجة تذكر، وذلك لأن رابطة النحاس بالأكسجين Cu-O أكثر تساهمية more covalent وأقل أيونية less ionic من الرابطة Mg-O.

من هذه القواعد يتضح أن سلوك كاتيونات العناصر فى الصهارة يرتكز على ثلاثة عوامل هى:

- حجم الأيون

- الشحنة أو التكافؤ
- نوع الرابطة الكيميائية

وبينما يوجد شبه اتفاق على التقدير الكمى لحجم كاتيونات جميع العناصر وتكافؤاتها، إلا أن التقدير الكمى لنوعية الرابطة الكيميائية مازال يواجه بعضا من عدم الاتفاق بين من يقدرونه على أساس جهد التأين ومن يقدرونه على أساس السالبية الكهربية. وسوف نتبنى هنا السالبية الكهربية كأساس للتقدير الكمى لنوعية الرابطة الكيميائية. ويعطى جدول (4-5) قيم السالبية الكهربية لمجموعة من العناصر النزرة. وتختلف الأهمية النسبية للعوامل الثلاثة، فيطغى عامل منها على العاملين الآخرين، فنرى مثلا كيف يطيح نوع الرابطة الكيميائية بميزة الكاتيون الأصغر حجما والأعلى شحنة فى حالة إحلال الرصاص Pb^{2+} (1.26 أنجستروم) مكان البوتاسيوم K^{+} (1.46 أنجستروم) أو اليتريوم مكان الكالسيوم.

جدول 5-4 السالبية الكهربية لبعض العناصر الكيميائية

الأيون	السالبية الكهربية Electronegativity	الأيون	السالبية الكهربية Electronegativity
Cs^{+}	0.7	K^{+}	0.8
Na^{+}	0.9	Li^{+}	1.0
Ba^{2+}	0.9	Ca^{2+}	1.0
Mg^{2+}	1.2	Be^{2+}	1.5
Al^{3+}	1.5	B^{3+}	2.0
Mn^{2+}	1.5	Zn^{2+}	1.7
Sn^{2+}	1.8	Pb^{2+}	1.8
Fe^{2+}	1.8	Fe^{3+}	1.9
Ag^{+}	1.9	Cu^{+}	1.9
Si^{4+}	1.8	C^{4+}	2.5
P^{5+}	2.1	N^{5+}	3.0
Cl	3.0	F	4.0
S	2.5	O	3.5

عن ماسون ومور (Mason & Moore 1982).

يلاحظ أنه يترتب على إحلال عنصر مكان آخر مختلف عنه فى الشحنة أن يفقد المعدن تعادله أو اتزانه الكهربى (عدد الشحنات الموجبة التى تحملها الكاتيونات يساوى عدد الشحنات السالبة التى تحملها الأنيونات) وهنا يتحتم على المعدن أن يعيد هذا الإتزان، ويتم ذلك عن طريق استبدال أو إحلال آخر متزامن يقوم بمعادلة هذا التغير الحاصل فى الشحنات. فلو حل مثلا عنصر رباعى التكافؤ مثل السليكون مكان آخر ثلاثى التكافؤ مثل الألومنيوم فى سلسلة معادن البلاجيوكلاز، فإن هذا الإحلال يصاحب عادة بإحلال للصوديوم (أحادى) مكان الكالسيوم (ثنائى) أو أن يصحب إحلال باريوم (ثنائى) مكان بوتاسيوم (أحادى) إحلال ألومنيوم (ثلاثى) مكان سليكون (رباعى).

توزيع العناصر النزرة بين المعادن

عندما تبدأ المعادن فى التبلور من الصهارة، تقوم العناصر أو الأكاسيد الرئيسة ببناء الهياكل الأساسية للمعادن، وتبدأ العناصر النزرة فى التنافس على إيجاد مأوى لها فى هذه الهياكل عن طريق شغل بعض مواقع العناصر الرئيسة، وبالتالي فإن العنصر النزر قد يجد أمامه صنفاً phase أو أكثر من المعادن فى الحالة الصلبة، بالإضافة إلى السائل الصهيرى الذى لم يتبلور بعد. ونظرا لحالة الإتزان السائدة بين هذه الأصناف، فإن العناصر النزرة تكون لديها الفرصة لتوزع نفسها بين هذه الأصناف حيث تتحكم العوامل السابق ذكرها فى مدى واتجاهات هذا التوزيع. يقاس مدى توزيع عنصر نزر بين أحد المعادن الصلبة والسائل الصهيرى بما يسمى معامل التوزيع partition coefficient ويعبر عنه بالحرف ت ويقدر على النحو التالى:

$$\text{ت (لأى عنصر نزر)} = \frac{\text{التركيز فى المعدن}}{\text{التركيز فى السائل}}$$

العناصر التى تقل قيمة معاملها "ت" كثيرا عن واحد يطلق عليها عناصر غير متوافقة incompatible، وهى العناصر التى تفضل (أو بالأحرى تجبر على) البقاء فى السائل الصهيرى أثناء تبلور الصهارة لعدم ملاءمة الهيكل البنائى للمعادن المتكونة لاستيعابها بسبب

حجم ذراتها أو شحناتها أو نوعية الرابطة التى تكونها وقوتها. يطلق على العناصر غير المتوافقة مع معادن الوشاح العادية (الأوليفين والبيروكسين والإسبينل والجارنت) عناصر صخرية الميل lithophile أو عناصر صخرية الميل كبيرة الأيون large-ion lithophile واختصارها الشائع الاستخدام هو المصطلح LIL، ومن أمثلتها العناصر K, Rb, Sr, Ba, Zr, Th.

وعلى العكس من ذلك، فالعناصر التى تزيد قيمة معاملها "ت" عن واحد يطلق عليها عناصر متوافقة compatible، وهى التى تنفصل عن السائل الصهيرى وتدخل أحد المعادن المتبلورة مبكرا (أو تفضل البقاء فى الأصناف أو المعادن الصلبة المتخلفة فى عمليات الانصهار التجزيئى) ومن أمثلتها العناصر Ni, Co, Cr.

ويطرح كثير من الطلاب تساؤلا عن كيفية تحديد أو تقدير قيم "ت" فى صخور تجمدت بالكامل منذ ملايين السنين ولم يعد فيها أى ضنف سائل يمكن أن نقيس تركيز العنصر النزر فيه. تصور أن هناك صهارة بازلتية بدأت فى التبلور فتكونت عدة بلورات من الأوليفين والبلاجيوكلاز الكلسى؛ وبعد نمو هذه البلورات إلى حد معين، حدث صعود مفاجئ للصهارة إلى سطح الأرض تعرض نتيجة له الصهير لتبريد مفاجئ وسريع، ولم يتمكن السائل الصهيرى المتبقى أن يكمل تبلوره، بل تجمد على شكل زجاج أو بلورات غاية فى الصغر. لاشك أن التركيب الكيميائى لهذا الزجاج أو لتلك البلورات الدقيقة يطابق تركيب السائل الصهيرى لحظة صعوده إلى السطح. بالتالي فلو أمكننا تقدير تركيز عنصر نزر معين كالنيكل مثلا فى بضع بلورات من الأوليفين وتركيزه فى الزجاج، فإننا نستطيع تقدير قيمة لمعامل التوزيع "ت".

ويتم قياس تركيزات العناصر المختلفة فى البلورات أو الزجاج دون حاجة لفصلها باستخدام جهاز المسبار المجهرى الإلكترونى electron microprobe وفيه تسلط حزمة من الإلكترونات على مساحة صغيرة جدا من البلورة أو الزجاج مثبتة ومحددة مسبقا على شريحة رقيقة من المعدن. عندما تقابل هذه الإلكترونات المعدن تصدر العناصر المكونة له أشعة سينية مميزة لها تتناسب فى شدتها مع تركيزاتها.

وكما أنه يمكن تقدير معامل توزيع عنصر نزر بين صنف معدنى وآخر جامد (يمثل السائل الصهيرى)، فإنه بالإمكان ـ وربما بسهولة أكثر ـ تقدير معامل توزيع عنصر نزر بين معدنين مختلفين فى نفس الصخر، فيمكن مثلا تقدير معامل توزيع النيكل بين معدنى الأوليفين والبلاجيوكلاز بتحديد تركيز النيكل فى كل منهما وتطبيق نفس المعادلة المذكورة أعلاه.

وتتغير قيم "ت" بتغير درجات حرارة التبلور والتجمد، وكذلك بالضغط والوفرة النسبية للأكسجين فى الصهارة، إضافة إلى التركيب الكيميائى الكلى للصهير والمعدن. وتظهر البيانات المتاحة أن قيم "ت" تزيد بزيادة محتوى السليكا فى الصهارة. وقد أمكن عن طريق تقدير "ت" لبضع عناصر فى الصخور البركانية الوصول إلى استنتاجات غاية فى الأهمية عن نشأة الصخور النارية، خاصة ما يتعلق بمسارات التمايز الصهيرى ومدى الدور الذى لعبه التبلور التجزيئى فيها.

وفرة العناصر النزرة فى الصخور النارية

لاشك أن تقدير متوسطات لوفرة العناصر النزرة فى مختلف أنواع صخور القشرة الأرضية هو عمل فى غاية الصعوبة، ويتوقف إلى حد كبير على التقدم الذى أحرزه العلماء فى تطوير طرق التحاليل، وفى جمع وتصنيف العينات، وكذلك على تعاونهم فى تبادل ونشر ما يحصلون عليه من تحاليل، وتكوين قاعدة بيانات تضم كافة التحاليل الموثوقة. وقد جرت عدة محاولات فى الستينيات لعمل مثل هذه التقديرات فى الصخور النارية نشرها توريكيان وودبيول Turekian and Wedepohl فى عام 1961 وفينيجرادوف Vinogradov فى عام 1962 وتايلور Taylor فى عام 1965. وسوف نعطى عند حديثنا عن مجموعات العناصر النزرة جداول، منبثقة عن هذه الأعمال، تبين تقديرات لمتوسطات تركيزات هذه العناصر فى كل مجموعة فى الصخور فوق المافية والمافية والمتوسطة والفلسية والقشرة الأرضية ككل لتعطى القارئ انطباعا عن أبعاد التغير فى الوفرة، كما أنها تمد الباحثين المحللين بإطار من مقارنة ما يحصلون عليه من بيانات بالمتوسطات العالمية وليبرزوا أية اختلافات قد تصادفهم، ومحاولة إيجاد تفسير أسبابها.

السلوك الجيوكيميائي للعناصر النزرة

تتشابه كثير من العناصر فى سلوكها نتيجة تقارب بعض أو معظم صفاتها الفيزيقية خاصة الحجم والشحنة والسالبية الكهربية. لذلك، فسوف نتعرض للعناصر النزرة كمجموعات بدلا من معالجة كل منها على حدة تجنبا للإطالة والتكرار.

العناصر المتوافقة

تشمل مجموعة العناصر المتوافقة compatible النيكل والكوبلت والكروم والفاناديوم والسكانديوم (Ni, Co, Cr, V, Sc) وهى العناصر التى تزيد تركيزاتها فى المعادن الحديدومغنيسية عنها فى السائل الصهيرى الملازم، وذلك لتوافق صفاتها الفيزيقية مع البناء البلورى لتلك المعادن. يعطى جدول (5–5) تركيزات هذه العناصر فى الصخور النارية المتنوعة.

جدول 5–5 متوسطات تركيز النيكل والكوبالت والكروم والفاناديوم والسكانديوم فى الصخور المختلفة

الصخر	Sc	V	Cr	Co	Ni
كوندريت	11	70	2500	800	%1.34
قشرة أرضية	16	135	100	25	75
بريدوتيت	10	50	2000	150	2000
بازلت	38	250	200	50	150
سيانيت	5	30	2	2	5
جرانوديوريت	10	100	20	10	20
جرانيت	5	20	4	1	0.5
طفلة	15	130	100	20	70
جريواكى	10	70	140	20	50
كوارتزيت	2	20	50	1	2
حجر جيرى	5	15	10	4	12

عن: تيلور (Taylor 1965)

يماثل أيون *النيكل* (0.77 أنجستروم)* أيون المغنسيوم فى الحجم والشحنة، لذلك نجد أن النيكل يدخل بالتستر فى معادن المغنسيوم، ويزاح من الصهارة فى المعادن مبكرة الانفصال أثناء التمايز الصهيرى خاصة الأوليفين، وتكون النسبة Ni/Mg أعلى ما يمكن فى هذا المعدن، ثم تتجه إلى الانخفاض فى المعادن الحديدومغنيسية التى تليه فى التبلور. يزاحم أيون النيكل أيونى الحديدوز والمغنسيوم بقوة فى شغل المواقع سداسية التناسق (ثمانية الأوجه) فى المعادن، وذلك بسبب امتلاكه أقوى طاقة استقرار للمجال البلورى stabilization crystal field energy من بين العناصر ثنائية التكافؤ.

يشابه أيون *الكوبلت* الثنائى التكافؤ (0.83 أنجستروم) أيون الحديدوز فى الحجم إلى حد كبير، ولذلك يستتر الكوبلت فى معادن الحديد بسهولة، وتكون النسبة Co/Fe أعلى ما يمكن فى المعادن مبكرة الانفصال عن الصهارة وتتناقص تدريجا بتقدم التبلور التجزيئى، ولذلك يزاح الجزء الأكبر من الكوبلت فى هذه المعادن خاصة الأوليفين.

يدخل *الكروم* (0.70 أنجستروم) الذى يوجد فى الصهارة كأيون ثلاثى التكافؤ (Cr^{3+}) فى معادن المجنتيت وذلك بإحلاله محل أيون الحديديك (0,73 أنجستروم) الذى يماثله فى نصف القطر والتكافؤ مكونا معدن الكروميت (حيث إن الصيغة الكيميائية للمجنتيت تشمل FeO و Fe_2O_3) كما يدخل بكميات كبيرة فى معادن البيروكسين خاصة فى الصخور فوق المافية لميله الشديد للإحلال محل الحديدوز بالأسر (بسبب الشحنة الأعلى). لذلك، ينفصل الكروم فى الأصناف الجامدة التى تنفصل مبكرا من الصهارة.

يوجد *الفناديوم* فى الصهارة غالبا كأيونات ثلاثية التكافؤ (V^{3+}) (0.72 أنجستروم)، وتُزاح الكمية الأكبر منه فى معدن المجنتيت خاصة المبكر الانفصال حيث يحل محل أيونات الحديديك لتقارب أنصاف أقطارهما الأيونية ولانخفاض سالبيتهما الكهربية. يدخل الفناديوم أيضا فى معادن البيروكسين والأمفيبول والبيوتيت، كما لوحظ تركزه بكميات وفيرة فى معدن الإيجيرين الغني بالحديديك.

قيم أنصاف الأقطار كلها على أساس تناسق سداسى 6-coordination أما للتناسق الرباعى 4-coordination فيطرح 0.13 من القيمة

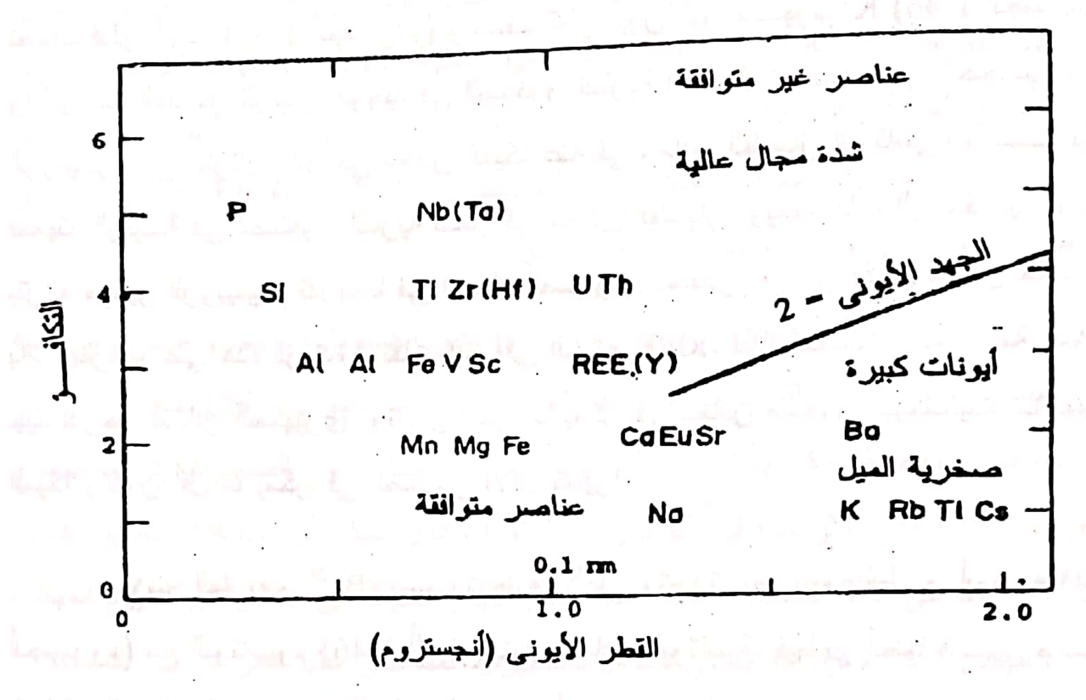
يوجد *السكانديوم* فى الصهارة كأيون ثلاثى Sc^{3+}، ونظرا لقرب نصف قطر أيونه (0.83 أنجستروم) من نصف القطر الأيونى للحديدوز، إضافة إلى شحنته الأعلى، فإنه يؤسر فى هياكل المعادن الحديدومغنيسية خاصة البيروكسين والهورنبلند، كما يتركز بكثرة فى معدن التيتانيت. يلاحظ أن السكانديوم لا يدخل بكميات تذكر فى معدن الأوليفين ويرجع ذلك إلى صعوبة معادلة الشحنة الزائدة لعدم وجود عناصر ملائمة (أحادية التكافؤ) يمكنها الدخول فى هيكل المعدن.

تستخدم تركيزات العناصر المتوافقة فى الصخور البازلتية كمؤشرات جيدة لمصدر الصهارة ونوعية التبلور التجزيئى. فالتركيزات العالية من النيكل (250 – 300 جزء فى المليون) أو الكروم (500 – 600 جزء فى المليون) تعد دليلا جيدا لاشتقاق الصهارة الجامدة من مصدر وشاحى بريدوتيتى. ويعتبر تناقص النيكل (وإلى حد ما الكوبلت) فى سلسلة صخرية مؤشرا بأن تبلور الأوليفين كان أساسيا فى عملية التبلور التجزيئى، فى حين يشير تناقص الكروم إلى أن الإسبينل والكلينوبيروكسين كانا المعدنين الرئيسين فى تلك العملية.

العناصر غير المتوافقة (الناشزة)

العناصر غير المتوافقة incompatible elements هى التى لا تُقبل بسهولة فى بنية المعادن المافية التى تنفصل مبكرا من الصهارة، ولذلك تتجه إلى التركز التدريجى فى السائل الصهيرى المتناقص أثناء عملية التبلور التجزيئى. ويتوقف استبعاد هذه العناصر من البناء البلورى للمعادن على جهدها الأيونى ionic potential (شحنة الأيون مقسومة على نصف قطره بالأنجستروم) (شكل 5 – 20) وتبعا لذلك تم تصنيف العناصر الناشزة إلى:

أولا: ***عناصر كبيرة الأيونات صخرية الميل large-ion lithophile elements*** واختصارها **LILE** وهى عناصر يقل جهدها الأيونى عن 2. ومن أمثلتها الروبيديوم **Rb** والباريوم **Ba** والسترونشيوم **Sr** والسيزيوم **Cs** ، ويعطى جدول (5–6) متوسطات لتركيز هذه العناصر فى بعض الصخور النارية.



شكل 5-20 تصنيف العناصر إلى متوافقة وغير متوافقة طبقا لجهدها الأيونى

عن: جيل (Gill 1989).

جدول 5-6 متوسطات تركيز السيزيوم والسترونشيوم والباريوم والروبيديوم فى الصخور المختلفة

الصخر	Cs	Sr	Ba	Rb
كوندريت	0.18	10	2.4	2.3
قشرة أرضية	3	375	425	90
بريدوتيت	–	1	2	–
بازلت	1	465	250	30
سيانيت	1	300	1500	110
جرانوديوريت	2	450	500	120
جرانيت	5	285	600	150
طفلة	5	300	700	140
جريواكى	3	450	500	120
كوارتزيت	–	–	–	30
حجر جيرى	–	500	100	5

– غير متاح   عن: تيلور (Taylor 1965).

يقبل ***الروبيديوم*** Rb^+ فى بنية المعادن البوتاسية التى تتكون فى المراحل المتـــأخرة للتمايز الصهيرى، مثل المسكوفيت والبيوتيت والأورثوكلاز أو الميكروكلين، وذلك لتقـــارب

نصف قطر أيونه (1.57 أنجستروم) ونصف قطر أيون البوتاسيوم K^+ (1.46 أنجستروم) والذى يعد العنصر الرئيس الوحيد فى الصخور النارية المقارب له فى الحجم. يميل الروبيديوم إلى التركز أكثر فى معادن الميكا عنه فى معادن الفلسبار البوتاسى، ومع ذلك فكميته الرئيسة فى الصخور النارية تكمن فى معادن الفلسبار، ويعود ذلك إلى وفرتها النسبية. يتزايد تركيز الروبيديوم تدريجيا فى السائل الصهيرى المتبقى دون أن يُكوّن معادن خاصة به. ويترتب على هذه الزيادة ارتفاع كبير فى النسبة Rb/K، لذلك تستخدم هذه النسبة كمؤشر جيد لدرجة التمايز الصهيرى، وتكون أعلى ما يمكن فى معادن صخور البيجماتيت خاصة الميكا وتكون أقل ما يمكن في الصخور الأقل تمايزا.

يؤسر *الباريوم* Ba^{2+}، بسبب شحنته الأعلى وتطابق نصف قطر أيونه (1.44 أنجستروم) مع البوتاسيوم (1.46 أ)، فى بنية المعادن البوتاسية. فيظهر أيضا فى معادن الميكا والفلسبار البوتاسى، كذلك لوحظ تركزه أحيانا فى معادن البلاجيوكلاز وإلى حد ما فى الهورنبلند. وعلى عكس الروبيديوم، فإن الباريوم يدخل بنية معادن البوتاسيوم مبكرة التبلور ويأخذ أولوية على البوتاسيوم بسبب رابطة الباريوم - أكسجين ذات الصفة التساهمية الأقوى. لذلك، فإن تركزه فى النواتج الأخيرة لتبلور الصهارة يكون أقل من الروبيديوم ولا تظهر النسبة Ba/K درجة الارتفاع الملحوظ فى النسبة Rb/K. وعليه فمن المتوقع أن تكون النسبة Ba/Rb أكبر ما يمكن فى معادن البوتاسيوم المبكرة الانفصال وأقل ما يمكن فى تلك المتأخرة. يفضل الباريوم بنية الميكا وذلك لسهولة إعادة تعادل الشحنات فيها.

يسلك *السترنشيوم* Sr^{2+} (1.21 أنجستروم) سلوكا مغايرا إلى حد ما عن الباريوم رغم تماثل الشحنات بسبب وقوع نصف قطره بين الكالسيوم (1.08 أنجستروم) والبوتاسيوم (1.46 أنجستروم) وهما عنصران رئيسان فى تركيب أكثر المعادن شيوعا فى الصخور النارية أى معادن الفلسبارات، لذلك فهو يقبل (بسبب حجمه) فى الفلسبارات الكالسية ويؤسر (بسبب تكافؤه الأعلى) فى الفلسبارات البوتاسية. يشير ارتفاع تركيز السترنشيوم بصفة عامة فى صخور الجابرو والبازلت عنه فى الجرانيت إلى أن معادن الكالسيوم هى المسؤولة أساسا عن استنفاد السترنشيوم من الصهارة، ويدل تركزه فى البلاجيوكلاز الكلسى وندرته فى البيروكسين الكلسى على أن بنية المعدنيين هما العامل الأكثر أهمية فى عملية الإحلال. يظهر

تأثر السترنشيوم ببنية المعادن أيضا فى حالة إحلاله محل البوتاسيوم؛ فرغم أسره بوفرة فـى الفلسبارات البوتاسية إلا أنه لا يدخل فى معادن الميكا الغنية بالبوتاسيوم بأى تركيز يذكر، ولا يرجع ذلك إلى اختلاف الشحنة وإنما ربما بسبب صغر حجم الأيون بحيث لا يتمكن من شغل موقع البوتاسيوم الكبير الحجم فى الميكا. تزيد النسـب Sr/Ca و Rb/Sr بتقـدم التبلـور التجزيئى للصهارة فى حين تنخفض النسبة Ba/Sr.

يعد أيون *السيزيوم* Cs^{+} (1.78 أنجستروم) أكبر الكاتيونات حجما وتعـوق ندرتـه ظهور معادن خاصة به. وأقرب العناصر الشائعة إليه هو البوتاسيوم، وبالتالى فليس له فـى غير المعادن البوتاسية موقعا يستقر فيه أو يأوى إليه. عند تمام تبلور الصهارة يتركز الـ Cs فى معادن الميكا بأكثر مما فى الفلسبار، لأن الفراغ الذى يمكن أن يشغله البوتاسيوم فـى الميكا أكبر منه فى حالة الفلسبار. يعوق كبر حجم الأيون دخوله فى معادن البوتاسيوم المبكرة التبلور، ويظل تركيزه فى التزايد فى السائل الصهيرى المتناقص حتى آخر مراحل التبلـور. ولذلك فهو لا يظهر بشكل واضح إلا فى معادن صخور البيجماتيت حيث يتركز فى معـادن مثل الليبيدوليت. وقد يصل تركيزه إلى درجة تسمح بتكون معدن نادر له هو البوليوسيت.

ثانيا : ***عـناصر ذات شـدة ـ مجـال عالية*** ***high field-strength (HFS) elements***

وهى عناصر يزيد جهدها الأيونى عن 2، ومن أمثلتها الثوريوم Th واليورانيوم U والنيوبيوم Nb والتنتالم Ta ، والزركونيوم Zr والهافنيوم Hf (شكل 5 – 20). يعطى جدول 5 – 7 متوسطات تركيز هذه العناصر فى مختلف الصخور النارية.

تحمل معظم هذه العناصر شحنات عالية (أربعة أو أكثر) ولا تقبل بسهولة فى بنيـة المعادن الأساسية المكونة للصخور، لذلك فهى تتركز أيضا فى السائل الصهيرى المتنـاقص، ويلعب محتوى هذا السائل من المواد المتطايرة دورا هاما فى مصير هذه العناصر. تتجه هذه العناصر إلى تكوين مركبات معقدة مع الأكسجين أو الفلور أو الهيدروكسيل وذلك فى حالـة ارتفاع كمية المواد المتطايرة فى الصهير المتبقى وتنتهى إلى تكوين جيوب صغيرة ومبعـثرة لمعادن نادرة فى صخور البيجماتيت. أما فى حالة جفاف الصهارة وعـدم احتوائـها علـى تركيزات من المواد المتطايرة فإن صخور البيجماتيت لا تتكون وتتجه هذه العنـاصر إلـى

تكوين مكتنفات دقيقة داخل المعادن أو تشغل مواقع فيما بين حبيباتها كما هو ثابت فى حالة اليورانيوم حيث أمكن تحديد هذه المواقع بواسطة التصوير الإشعاعي الذاتي autoradiography فى كثير من الشرائح الصخرية الرقيقة.

جدول 5-7 متوسطات تركيز عناصر ذات شدة - مجال عالية فى الصخور المختلفة

الصخر	U	Hf	Zr	Th	Nb	Ta
كوندريت	0.01	0.2	35	0.03	0.5	0.04
قشرة أرضية	2.7	3	165	10	20	2
بريدوتيت	0.001	0.5	50	0.003	15	1
بازلت	0.6	2	150	2.2	20	0.5
سيانيت	3	10	500	10	40	4
جرانوديوريت	3	2	140	10	20	2
جرانيت	4.8	4	180	17	20	3.5
طفلة	4	3	160	12	20	2
جريواكي	3	2	140	10	20	2
كوارتزيت	0.5	5	250	2	–	–
حجر جيرى	2	0.5	20	2	–	–

عن: تيلور (Taylor 1965)

يوجد ***اليورانيوم والثوريوم*** عادة كأيونات رباعية التكافؤ فى الصهارة (Th^{4+}, U^{4+}). ونظرا لكبر جهدهما الأيونى، فإنهما يتجهان إلى تكوين مركبات معقدة، مع أيونات أخرى، تمنع انفصالهم عن الصهارة، الأمر الذى يقود إلى تركزهما فى السائل الصهيرى المتناقص. ولكن نظرا لأن الرابطة الأيونية Th-O أقوى من الرابطة الأيونية U-O، فإنه يتوقع تناقص نسبة Th/U مع تقدم التبلور التجزيئي للصهارة. من ناحية أخرى، يتأثر أيون اليورانيوم بعوامل الأكسدة فى الظروف المؤكسدة ويتحول إلى أيون سداسى التكافؤ ويكون أنيون اليورانيل المركب $(UO_2)^{2-}$، وهذا يميل إلى الانفصال عن الصهارة واتخاذ مسار مستقل مما يعكس أحيانا التناقص فى نسب U/TH مع تقدم التمايز الصهيرى.

تتركز عناصر اليورانيوم والثوريوم فى كثير من المعادن الإضافية للصخور النارية مثل الزيركون والمونازيت والألانيت والإسفين، ويحتفظان غالبا بوفرتهما النسبية فيها، مما يفسر ثبات هذه النسبة فى معظم الصخور النارية عند حوالى 3.5، وهو ما يماثل الوفرة النسبية للعنصرين فى صخور القشرة الأرضية.

لا يدخل ***الزركونيوم***، بسبب تكافؤه العالى (Zr^{4+}) ونصف قطره (0.80 أنجستروم)، فى أى من المعادن الرئيسة المكونة للصخور، ويتزايد تركيزه فى الصهارة مع تقدم مراحل التبلور مكونا فى المراحل المتأخرة معدن الزركون، الذى يوجد بدوره كمعدن إضافى accessory mineral فى عدد كبير من الصخور الجوفية، خاصة الجرانيتية منها (مثل السيانيت والمونزونيت)، كما لوحظ وجوده بدرجة قليلة فى صخور الجابرو. أظهرت التحاليل الكيميائية وجود الزركونيوم بتركيز ضئيل فى بعض معادن البيروكسين والأمفيبول القلوية مثل الإيجيرين والريبيكيت، وفسر هذا الوجود بحدوث إحلال لأيونات الحديديك (0,73 أنجستروم) بوساطة الزركونيوم الذى يصحب التيتانيوم فى الإحلال محل أيونات الحديديك الذى تزيد وفرته النسبية فى مثل هذه المعادن. وبجانب وجوده كأيون حر فى الصهارة، فإن الزركونيوم يُكوِّن أيضًا أنيونات معقدة مع الأكسجين، مثله فى ذلك مثل التيتانيوم والهافنيوم. وتتجه هذه المركبات المعقدة إلى التركز فى السائل الصهيرى المتبقى فى المراحل الأخيرة لتبلور الصهارة بسبب كبر حجمها، إذا قورنت بأنيون مجموعة السليكات. وتدخل هذه الأنيونات المعقدة فى السليكات المافية القلوية التى تتكون فى بيئة مؤكسدة غنية بالمكونات المتطايرة والتى تتوفر فيها أيضا كاتيونات الحديديك.

يتبع ***الهافنيوم*** Hf^{4+} (0.79 أنجستروم) الزركونيوم بشكل دائم للتقارب الشديد بينهما فى نصف القطر الأيونى والشحنة الرباعية، ويحتفظ العنصران بنسبة Zr/HF شبه ثابتة (حوالى 40 إلى 50) سواء فى معدن الزيركون أو فى الصخور بصفة عامة. الاختلاف الوحيد بين العنصرين يكمن فى أن رابطة الهافنيوم التساهمية مع الأكسجين أقوى من رابطة الزركونيوم، ولذلك كان من المتوقع زيادة النسبة Zr/Hf من الصخور القاعدية إلى الحمضية، ولكن هذا لم يتأكد بعد، ربما بسبب صعوبة تحديد تركيز الهافنيوم لندرته الشديدة.

يشكل العنصران ***نيوبيوم*** Nb^{5+} (0.72 أنجستروم) ***وتانتالم*** Ta^{5+} (0.72 أنجستروم) نموذجا آخر لأزواج العناصر المترافقة جيوكيميائيا بسبب تماثل الحجم والشحنة، ويتوافر النيوبيوم والتانتالم فى صخور القشرة الأرضية بنسبةNb/Ta تقارب 10. يستبعد العنصران من دخول معظم المعادن المكونة للصخور بسبب كبر الشحنة الخماسية التى لا تسمح لهما إلا بالإحلال محل التيتانيوم فى بعض معادن البيروكسين، والذى بدوره يكون محدودا جدا، وذلك لاتجاه هذه العناصر، بسبب كبر جهدهما الأيونى، لتكوين أنيونات معقدة

مع الأكسجين فى شكل (Nb_2O_5) و (Ta_2O_5). يقود كبر حجم هذه الأنيونات المعقدة، بالنسبة لمعقدات السليكا الرباعية $(SiO_4)^{-4}$، إلى تركيزها فى السائل الصهيرى المتأخر، حيث تتبلور فى طور التحول الغازى (أو النيوماتوليتى pneumatulitic) أو الحرمائى hydrothermal مكونة معادن نيوباتية niobates مثل الكولومبيت، أوتانتالية tantalates مثل التانتاليت. كما يدخلان أيضا فى المعادن التيتانات titanates ، أو فى معدن الزركون الذى يتكون أحيانا فى تلك الأطوار.

العناصر الأرضية النادرة

تشمل العناصر الأرضية النادرة Rare Earth Elements واختصارها REE أربعة عشر عنصرا تبدأ باللانثانوم La (رقمه الذرى 57) وتنتهي باللوتشيوم Lu (رقمه الذرى 71)، وتفتقد العنصر براسوديميوم Pr (رقمه الذرى 59) لعدم وجود أى نظير مستقر له، وتسمى مجموعة العناصر هذه أيضا اللانثانيدات lanthanides، وهى تنفرد بخاصة التقلص اللانثانى lanthanide contraction (الباب الأول). تختلف عناصر اللنثانيدات عن بعضها البعض فى عدد الإلكترونات التى تشغل المدار 4f، ونظرا لأن هذه الإلكترونات لا تشارك فى أى عمليات ربط كيميائى، فإن الصفات الكيميائية للمجموعة ككل تتشابه إلى حد كبير، ويكون لها كلها تكافؤ ثلاثى مستقر فيما عدا السيريوم Ce الذى يكون تكافؤا رباعيا، واليوربيوم Eu الذى يكون تكافؤا ثنائيا بالإضافة إلى تكافؤاتهما الثلاثية. تسمى العناصر من La إلى Sm بالعناصر الأرضية النادرة الخفيفة ويرمز لها بـ LREE وهى ذات أنصاف أقطار أيونية كبيرة نسبيا (1.04 – 1.13 أنجستروم)، ولذلك فهى تدرج أحيانا ضمن العناصر غير المتوافقة، حيث أنها لا تدخل بأى تركيز يذكر فى المعادن المكونة للصخور. أما العناصر من Gd إلى Lu فتسمى العناصر الأرضية النادرة الثقيلة ويرمز لها بـ HREE وهى ذات أنصاف أقطار صغيرة نسبيا (0.94 – 1.02 أنجستروم). لذلك، فإن بعض أيوناتها تدخل بسهولة فى بنية بعض المعادن المكونة للصخور مثل الجارنت، ولذلك تكون لهذه المعادن قدرة علي تجزئة العناصر الأرضية النادرة بحيث يتركز ثقيلها فى بعض المعادن أو الصخور ويترك خفيفها لصخور أو معادن أخرى.

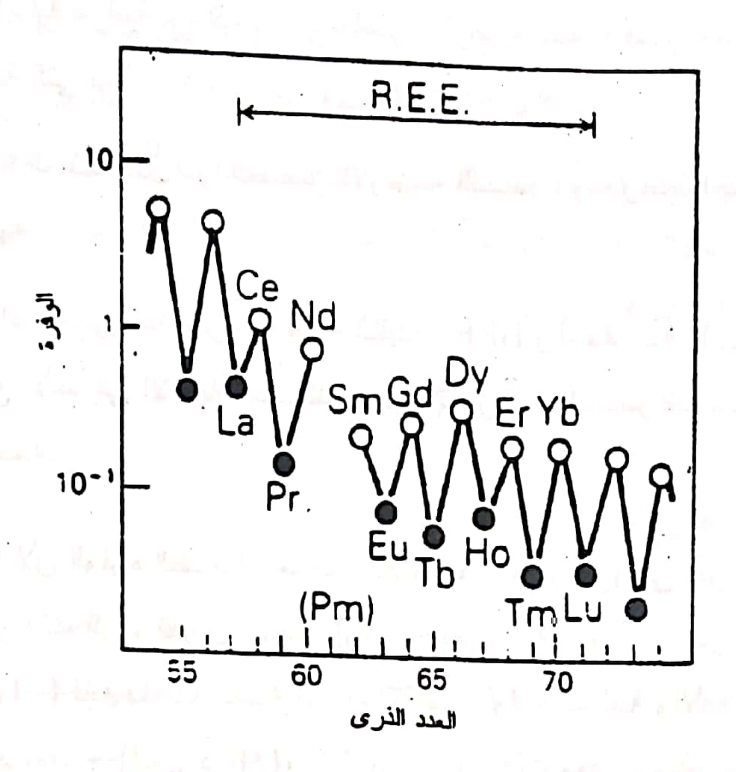
وتشتمل أية دراسة جيوكيميائية للعناصر الأرضية النادرة فـي مجموعـة مـن العينات الصخرية التى تمثل وحدة معينة على جانبين هامين هما:

1) الوفرة المطلقة لكل من العناصر الأرضية النـادرة ومقارنتـها بـالوفرة فـى الصخور المشابهة.

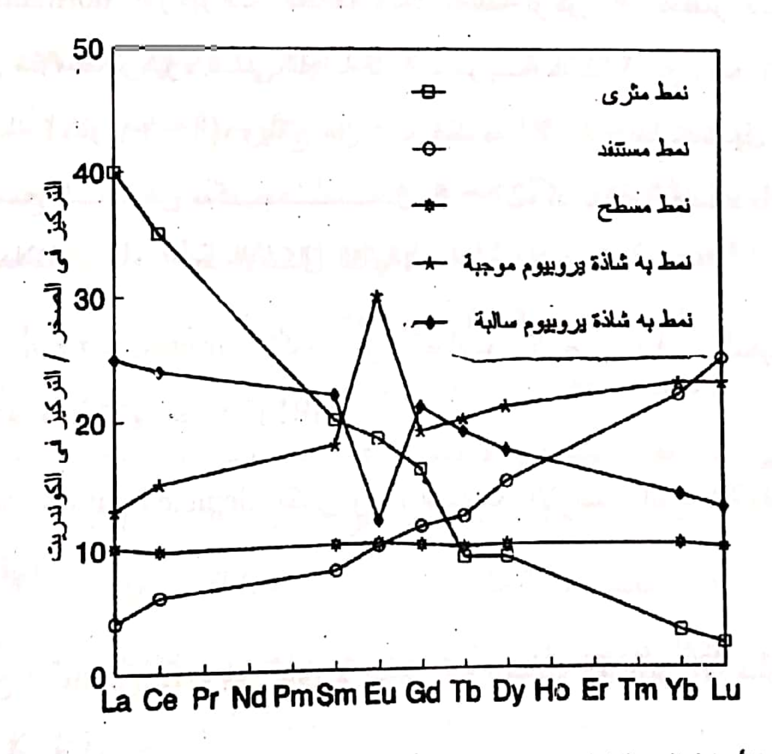
2) الإثراء النسبى للعناصر الأرضية الثقيلة HREE والخفيفـة LREE، ونمـط التوزيع العام مع الأخذ فى الاعتبار ملاحظة وجود إثـراء أو اسـتنزاف شـاذ لعنصـر اليوربيوم من عدمه.

ونظرا لأن الوفرة الطبيعية للعناصر ذات العدد الذرى الزوجى تكون عادة أعلـى من تلك العناصر ذات الرقم الذرى الفردى (وهو ما يعرف بأثر أودو ـ هاركينز Oddo – Harkins effect) فإنه يحدث عند رسم العلاقة بين الوفرة المطلقة والأرقام الذريـة أن نحصل على خط متعرج (شكل 5–21)، وهذا يسبب تداخلات معقدة وصعوبات إذا أردنـا مقارنة عدد من العينات، حتى ولـو كـان محـدوداً. لإزالـة هـذا الأثـر يتـم عـادة معايرة normalization التركيزات المتاحة وذلك بقسمة تركيز كل عنصر فـى العينـة الصخرية على متوسط تركيزه فـى النيـازك الصخريـة كمـا قـدره مجموعـة مـن العلمـاء (جدول 5 –8)، وينتج عن ذلك خطوط أكثر انتظاما تسـهل مقارنتـها. وكمـا يتضح لنـا من شكـل 5 – 22، قد تأخذ الأنمـاط المحتملـة نتيجة رسم العلاقة المعايرة أحد الأشكال التالية:

- نمط مثرى enriched pattern: تكون وفرة العناصر الأرضية النادرة الخفيفـة LREE فيه أعلى من وفرة مثيلاتها الثقيلة HREE.
- نمط مستنفد depleted pattern: تكون وفرة العناصر الأرضية النادرة الخفيفة فيه أقل من مثيلاتها الثقيلة.
- نمط مسطح flat pattern: وهو الذى لا تظهر فيه مختلف العناصر الأرضية النـادرة اختلافات هامة فى تركيزاتها.



شكل 5–21 التباين الكبير فى وفرة العناصر الأرضيــــة النادرة بين تلك ذات الأعداد الذرية الزوجية O والأخرى ذات الأعداد الفردية ●. عن: جيل (Gill 1989).

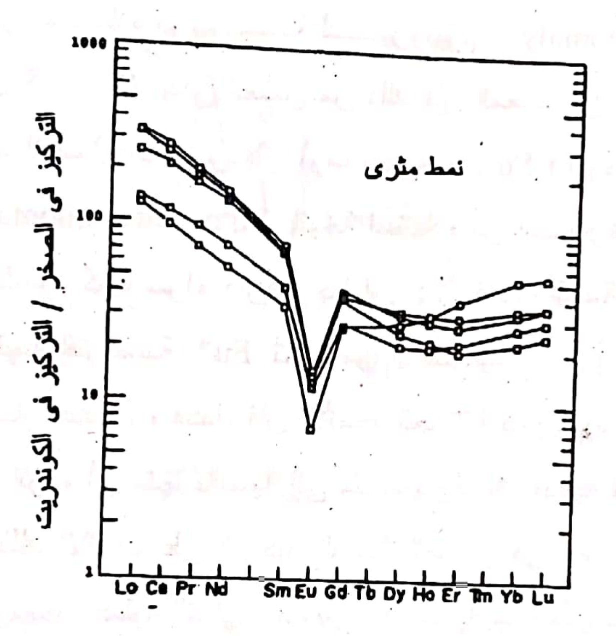


شكل 5–22 الأنماط المختلفة لوفرة العناصر الأرضية النادرة فى الصخور أو المعادن بعد نسبها إلى تركيزاتها فى النيازك الكوندراتية.

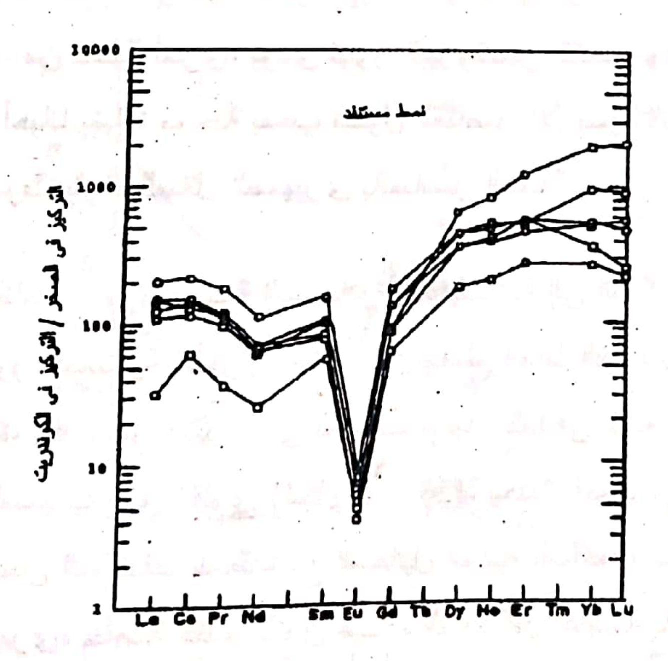
يترتب على إحلال عنصر اليوروبيوم محل الكالسيوم والسترنشيوم في معادن البلاجيوكلاز أثناء عملية التبلور التجزيئى للصهارة أن يزيد تركيزه بشكل كبير بالنسبة إلى العناصر الأرضية النادرة الأخرى فى الصخور الغنية بهذه المعادن مما يسبب ظهور شاذة موجبة لليوروبيوم Eu positive anomaly فى أنماط التوزيع (شكل 5 – 22). على العكس من ذلك فإن المعادن التى تتبلور من الصهارة المتبقية بعد انفصال البلاجيوكلاز (وما يحويه من Eu) يتوقع أن تظهر شاذة سالبة لليوروبيوم Eu negative anomaly نتيجة استنفاده من الصهارة (شكل 5 – 22). يمكن تقدير درجة الشذوذ كميا سواء كان موجبا أو سالبا بقسمة القيمة المعايرة لليوروبيوم فى العينة Eu على قيمة إفتراضية *Eu تحدد من الرسم فيما لو لم يكن هناك هذا الشذوذ واستمر الخط فى مسار عادى. وهكذا، فإن الأنماط المختلفة لتوزيع العناصر الأرضية النادرة تعكس درجة إثراء أى منها بالنسبة إلى متوسط وفرته البدائية فى صخور النيازك الصخرية. ويتوقف ذلك الإثراء على التركيز البدائى للعنصر فى مصدر الصهارة، ودرجة الانصهار الجزئى، ومسار عملية التمايز الصهيرى، خاصة ما يتعلق بنوعية عملية التبلور التجزيئى، وأثر التفاضل المعدنى الذى كان سائدا خلالها. فمثلا يؤدى تبلور الأوليفين إلى إثراء متساو لكل العناصر الأرضية النادرة فى السائل الصهيرى بسبب عدم قبوله أى منها فى بنيته البلورية. من ناحية أخرى، يؤدى تبلور البيروكسين الكلسى والهورنبلند إلى نمط مستنفد مصحوبا أحيانا بشاذة موجبة بسبب دخول العناصر الأرضية النادرة الثقيلة مكان الكالسيوم، مع حدوث إثراء للسائل الصهيرى بالعناصر الخفيفة.

تميل العناصر الأرضية النادرة الخفيفة إلى التركز النسبى فى الجرانيت والصخور الحمضية الأخرى. لذلك، فإن معظم أنماط التوزيع فى تلك الصخور تكون أنماطا مثراة، وقد يصل الإثراء إلى درجات عالية كما فى حالة جرانيت جبل دُبَّاغ بالمملكة العربية السعودية فوق القِلوى (شكل 5 – 23). يحدث أحيانا أن تُكوِّن العناصر الأرضية الثقيلة بعض المركبات المعقدة مع المحاليل المائية الساخنة، المتزايد تركيزها بتقدم التمايز الصهيرى، خاصة عندما تكون هذه المحاليل غنية بالعناصر القلوية والهالوجينات (خاصة الفلور) وثانى أكسيد الكربون، ومن ثم تتركز هذه المركبات المعقدة فى السوائل المتبقية فى المراحل النهائية للتمايز، وتكون رواسب تحوالية (ميتاسوماتية) أو

بيجماتيتيـــة. فى هذه الحالــة، نحصل على نمط توزيع مستنفد كما هو واضح فى شكل 5 – 24 لنمط التوزيع فى جرانيت جبل الغُريَّة فى شمال غرب الدرع العربى بالمملكـة العربية السعودية.



شكل 5–23 نمط توزيع العناصر الأرضية النادرة فى عينات من جرانيت فوق تلَوى من جبـل دُبَّاغ بالمملكة العربية السعودية. عن: طلال قاضى (Qadhi 1990).

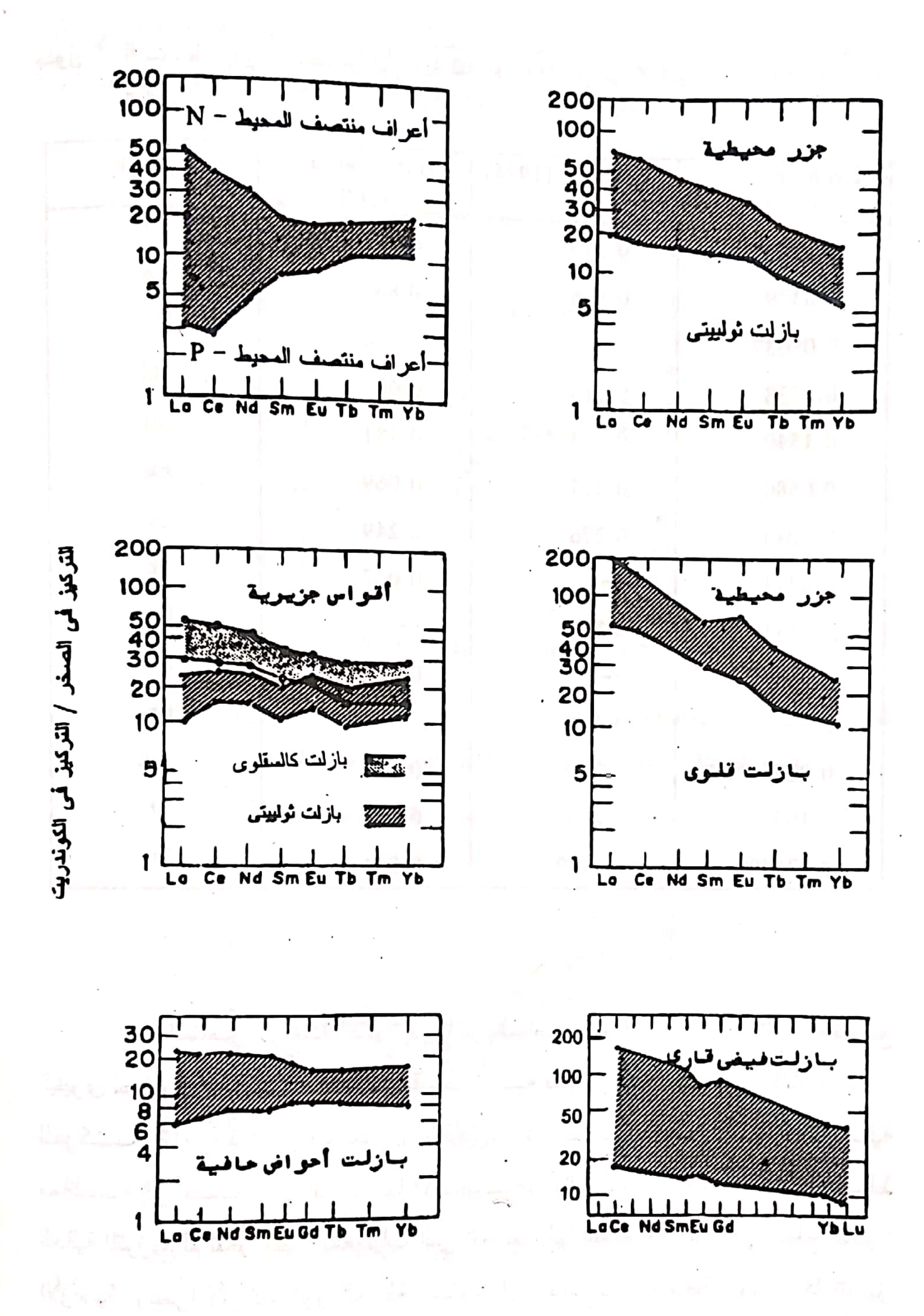


شكل 5–24 نمط توزيع العناصر الأرضية النادرة فى عينات من جرانيت بالغ التمايز ومتأثر بإضافات ميتاسوماتية من منطقة الغُريَّة، شمال غرب الدرع العربى، بالمملكة العربية السعودية. عن: طلال قاضى (Qadhi 1990).

جدول 5-8 متوسط تركيزات العناصر الأرضية النادرة (REE) فى نيازك الكوندريت كما قدرها بعض العلماء

العنصر	Haskin *et. al.* (1968)	Nakamura (1974)	Evensen *et. al.* (1978)
La	0.33	0.329	0.2446
Ce	0.88	0.865	0.6379
Pr	0.112	--	0.09637
Nd	0.60	0.716	0.4738
Sm	0.181	0.203	0.1540
Eu	0.069	0.077	0.0580
Gd	0.249	0.276	0.2043
Tb	0.047	--	0.0374
Dy	--	0.343	0.2541
Ho	0.070	--	0.0567
Er	0.20	0.225	0.1660
Tm	0.030	--	0.02561
Yb	0.22	0.249	0.1651
Lu	0.034	0.0339	0.02539

تعد العناصر الأرضية النادرة من أكثر العناصر أهمية فى استنتاج الوضع البنيوى لصخور القشرة الأرضية القديمة بسبب محدودية قابليتها للحركة أثناء عمليات التحول الإقليمى، ولذلك تعد تركيزاتها الحالية مماثلة إلى حد كبير لتركيزاتها الأصلية، وبالتالى فإنه يعتقد أن الأنماط الحالية للتوزيع لم تتأثر كثيرا بالعمليات التى تتعرض لها الصخور عادة على سطح القشرة الأرضية. ونظرا لأن الصخور الحديثة المتكونة فى بيئات تكتونية مختلفة ومعروفة تتميز كل منها بنمط توزيع معين (شكل 5 – 25) فإنه يمكن بمقارنة أنماط التوزيع فى الصخور القديمة بتلك فى الصخور الحديثة الوصول إلى استنتاج جيد للوضع التكتونى لها.



شكل 5–25 أنماط توزيع العناصر الأرضيـــــة النادرة فى البيئات التكتونيـــــــــــة المختلفــة، مجمعة من ويلسن (Wilson 1989)

يرتبط عنصر اليتريوم (Y) ارتباطاً وثيقاً بالعناصر الأرضية النادرة الثقيلة ويطابق نصف قطر أيونه نصف قطر أيون الهولميوم Ho كما يماثله فى تكافؤه الثلاثى. ونظرا لارتفاع وفرته بالنسبة لتلك العناصر النادرة وسهولة قياس تركيزه فى العينات الجيولوجية، فإن وفرته تتخذ أحيانا كمؤشر لوفرة الـ HREE. يصل متوسط تركيز Y فى البازلت إلى حوالى 25 ج م م (جزء من مليون) بمدى يتراوح بين 5 إلى 250 ج م م ولا يوجد اختلاف كبير فى تركيزه بين الأنواع المحيطية والقارية. أما فى الجرانيت فمتوسط تركيزه حوالى45 ج م م بمدى أوسع من ذلك الموجود فى البازلت. ويرجع ذلك إلى عدم تأثر وفرته بدرجة كبيرة بعمليات التبلور التجزيئى. ويلاحظ أن اليتريوم، رغم تشابه حجم أيونه بحجم أيون الكالسيوم وبالتالى توقع أسره فى معادن الكالسيوم مبكرة التكون، يتركز فى بعض المعادن المتأخرة مثل الأباتيت والتيتانايت بسبب طبيعة الرابطة التساهمية الأقوى بين اليتريوم والأكسجين عن تلك القائمة بين الكالسيوم والأكسجين. ويعد هذا السلوك دليلا على تفوق تأثير نوعية الرابطة بين الأيونات على تأثير حجم أو شحنة الأيون.

يتركز اليتريوم أيضا فى معدن الألانيت، وهو أحد معادن مجموعة الإبيدوت التى تتكون فى المراحل المتأخرة من تبلور الصهارة، فيوجد فى بعض أنواع الجرانيت والبيجماتيت التى تتكون عند درجات حرارة منخفضة نسبيا. كذلك يتركز اليتريوم فى بعض المعادن المشعة مثل المونازيت واليورانوثوريت، وهو يعد من العناصر الواسعة الاستخدام فى كثير من الصناعات الحديثة.

العناصر الكبريتيدية الميل "الكالكوفيلية"

تسمح الوفرة النسبية للكبريت فى القشرة الأرضية (حوالى 250 ج م م) بتكون صنف كبريتيدى. يظهر الكبريت عادة فى شكل قطرات غير ممتزجة فى الصهار السليكاتى الذى يحتوى، إلى جانب العناصر السالفة الذكر، على عناصر أخرى تفضل الارتباط به والدخول فى الأصناف المعدنية الكبريتيدية بدلا من تلك السليكاتية. وقد أطلق

جولدشميدت Goldschmidt على مجموعة العناصر هذه، العناصر الكالكوفيلية أى "أليفة الكبريت chalcophile". ولا يعنى ميل هذه العناصر للارتباط بالكبريت عدم دخولها إطلاقا فى الأصناف السليكاتية بل يعنى مجرد تفضيلها نوعية من البناء المعدنى والترابط الأيونى على نوعية أخرى، ولذلك نرى كثيرا من الصخور والمعادن السليكاتية تحوى تركيزات مرتفعة من تلك العناصر (جدول 5 -9).

جدول 5-9 متوسطات تركيز بعض العناصر الكبريتيدية فى الصخور المختلفة

الصخر	Hg	Cd	Zn	Ag	Cu
كوندريت	8	0.5	35	0.09	90
قشرة أرضية	0.08	0.2	70	0.07	55
بريدوتيت	–	–	50	0.06	10
بازلت	0.08	0.2	100	0.1	100
سيانيت	0.08	–	150	0.05	10
جرانوديوريت	0.08	0.2	60	0.07	30
جرانيت	0.08	0.2	40	0.04	10
طفلة	0.5	0.2	100	0.05	50
جريواكى	0.08	0.2	50	0.05	40
كوارتزيت	–	–	10	–	–
حجر جيرى	0.05	0.1	25	1	15

عن: تيلور (Taylor 1965).

تشمل هذه المجموعة عناصر النحاس Cu والفضة Ag والذهب Au والزنك Zn والكادميوم Cd والزئبق Hg والرصاص Pb والزرنيخ As والأنتيمون Sb والبزموت Bi. تتميز هذه العناصر بقوة روابطها التساهمية مع الأكسجين إلى درجة تفوق تلك القوى السائدة بين الأكسجين ومعظم العناصر الرئيسة فى الصهارة والتى تشابهها فى الحجم الأيوني أو التكافؤ. لذلك، تميل هذه العناصر الكالكوفيلية إلى التأخر والتجمع فى السوائل المتبقية عن عمليات التمايز الصهيرى. وسوف نعرض فيما يلى بطريقة مبسطة جيوكيميائية بعضًا من هذه العناصر.

يوجد *النحاس* فى الصهارة على شكل أيونات مختزلة (نحاسوز Cu^{2+}) أو مؤكسدة (نحاسيك Cu^{3+}). ويقترب حجم أيون النحاسوز من حجم أيون الصوديوم، فى حين يقترب حجم أيون النحاسيك من أيون الحديدوز. ونظرا لأن الرابطة بين النحاس والأكسجين أكثر تساهمية من الرابطة بين أى من الصوديوم أو الحديد، فمن المتوقع زيادة النسب Cu/Na, Cu/Fe مع تقدم التمايز الصهيرى. يدخل النحاس معادن البلاجيوكلاز والأباتيت حيث يحل محل الصوديوم والكالسيوم، كما يدخل فى كثير من المعادن الرئيسة المكونة للصخور، ولكن فى حالة وجود تركيزات مرتفعة نسبيا منه ومن الكبريت، فإنه يركز نفسه فى المراحل المتأخرة فى التبلور ليبنى أصنافا كبريتيدية غنية بمحتواها من النحاس.

تعد *الفضة* أحد العناصر الشديدة الشح فى الصخور، ونادرا ما تحلل فى الدراسات الجيوكيميائية الروتينية. وتصل وفرتها فى صخور القشرة الأرضية إلى حوالى 0.70 ج م م. وتشبه الفضة النحاس من عدة أوجه، فهى توجد فى حالتين من التكافؤ، الأحادى منهما هو الأكثر وفرة (بعكس النحاس)، ويبلغ نصف قطر أيونه 1.23 أنجستروم، ولذلك فبإمكانه أن يحل محل البوتاسيوم (1.46 أنجستروم) فى بعض معادنه السليكاتية. ولكن نظرا للشدة المتناهية للرابطة التساهمية بين الفضة والأكسجين، إذا ما قورنت بتلك القائمة بين البوتاسيوم والأكسجين، فإن الفضة تكاد تستبعد من الدخول كلية فى المعادن السليكاتية وتتركز فقط فى الأصناف الكبريتيدية. لذلك، فإن انفصال هذه الأصناف عن الصهارة يتبعه استنفاد ملحوظ فى محتوى الصهارة من الفضة. تدخل الفضة فى كثير من المعادن الكبريتيدية مثل الجالينا والكالكوبيريت والبيريت.

يُشكل *الزنك* نموذجا مثاليا لقاعدة الإحلال بالتستر فى مواقع أيونات الحديدوز بسبب تماثل التكافؤ وحجم الأيون، ومع ذلك، وبسبب زيادة الرابطة التساهمية بين الزنك والأكسجين عنها بين الحديد والأكسجين، فإننا نلحظ اتجاها للزنك للدخول فى معادن الحديد المتأخرة التبلور، وبالتالى فإن النسبة Zn/Fe تزيد بتقدم التمايز الصهيرى السليكاتى. يتركز الزنك أساسا ــ متى توافرت الكميات الملائمة من الكبريت فى الصهارة ــ فى الأصناف الكبريتيدية. أما فى الأصناف السليكاتية فقد وجد أن أكثر تركيز له يكون فى

معدن البيوتيت ثم فى بعض الفلسبارات، ونظرا لأنه أمكن لبعض العلماء استخلاص أكثر من ثمانين بالمائة من هذا الزنك بغسل تلك المعادن بحمض الهيدروكلوريك المخفف فإن هناك اعتقادا سائدا بأن هذا الزنك لا يدخل فى البناء الذرى لتلك المعادن السليكاتية ولكنه موجود على شكل حبيبات متناهية الصغر من معدن الاسفاليريت (ZnS) كمكتنفات داخل تلك المعادن.

يشابه *الكادميوم* الزنك فى كثير من الصفات، فهو يكاد يتطابق مع الكالسيوم فى حجم الأيون ويماثله فى الشحنة، وبالتالى فهو يحل محل الكالسيوم بالتستر، كما أن الرابطة التساهمية بين الكادميوم والأكسجين أكبر مما هى بين الكالسيوم والأكسجين، وهذا يقود إلى تركز الكادميوم فى معادن الكالسيوم المتأخرة التبلور. يدخل الكادميوم بشكل رئيس فى معدن الاسفاليريت فى حالة وجود وفرة من عناصر الكبريت والزنك كافية لتكون المعدن، أما فى حالة عدم وجود كبريت كاف بالصهارة فإن الكادميوم يتجه للتركز فى الصهير المتبقي فى آخر أطوار التمايز. ولا يدخل الكادميوم فى كبريتيدات الحديد أو النحاس ولهذا يعزى ظهور بعض الكادميوم فى بعض تحاليل الكالكوبيريت إلى احتواء هذا الأخير على بعض المكتنفات من الاسفاليريت.

يتوسط أيون *الرصاص* حجما كلا من الكالسيوم والبوتاسيوم، ولهذا يتوقع وجوده فى معادن هذين العنصرين. غير أنه لوحظ وجوده بنسب أعلى فى الفلسبارات البوتاسية والميكا، وأرجع سبب ذلك إلى تكافؤه الأعلى الذى يقود إلى إحلاله محل البوتاسيوم بالأسر. ولكن، ولنفس السبب الذى ذكر للعناصر الشبيهة الأخرى (زيادة قوة الرابطة التساهمية بين الرصاص والأكسجين عنها بين الأكسجين وأى من البوتاسيوم أو الكالسيوم)، فإن الرصاص يتركز فى السوائل المتبقية فى المراحل النهائية لتبلور الصهارة. ويترسب الرصاص من هذه السوائل والمحاليل على شكل معدن الجالينا. ويعتقد بعض الجيوكيميائيون أن جزءاً كبيرًا من الرصاص الذى يظهر فى تحاليل الفلسبارات موجود بها على شكل مكتنفات متناهية الصغر من الجالينا، ودليلهم على ذلك هو سهولة إزالة جزء كبير من الرصاص الموجود فى الفلسبارات (قد يصل إلى 50% من كميته)

بغسلها بحمض الهيدروكلوريك المخفف، وهو ما لا يمكن أن يتحقق لو أن الرصاص كان جميعه فى البناء الذرى السليكاتى للفلسبارات.

العناصر النزرة وعلاقتها بالوضع التكتونى لنشأة الصخور النارية

ذكرنا فى بداية هذا الفصل أن هناك علاقة وثيقة بين التركيب الكيميائى للصهارة والوضع التكتونى الذى تنشأ فيه. وعددنا البيئات التركيبية المحتملة لهذه النشأة، ثم أوضحنا هذه العلاقة عندما تحدثنا عن أنواع الصهارات الرئيسة، وظهر لنا أن هناك أنواعًا من الصهارة تنشأ فى أكثر من بيئة، كما اتضح لنا أن تحديد نوعية الصهارة (قلوى – ثوليتى – كالسقلوى) الذى أشتق منها الصخر النارى لا يكفي وحده لتحديد الوضع البنيوى لنشأة هذا الصخر، غير أنه أمكن باستخدام نسب تركيزات بعض العناصر النزرة تمييز أنواع معينة من الصخور النارية طبقا لوضعها التكتونى وقتَ نشأتها، وأفاد ذلك كثيرا فى دراسة الصخور النارية القديمة التى طمست الأحداث الجيولوجية المتعاقبة على مر مئات الملايين من السنين الأوضاع أو البيئات التكتونية التى تكونت فيها. وسوف نستعرض فيما يلى بعض الطرق التى استخدمت فى تمييز بيئات تَكوُّن الصخور النارية والأسس التى روعيت عند تطبيقها.

تعد الصخور البازلتية أقرب الصخور الشائعة إلى الصهارة من الناحية الكيميائية، بمعنى أنها لم تتعرض إلى عمليات معقدة من التمايز الصهيرى أو التلوث، ولهذا فهى فى معظم الحالات تمثل صهارات أولية. وترتكز فكرة تحديد الوضع التكتونى لهذه الصخور على مقارنة تركيز العناصر النزرة فى العينات البازلتية، غير معلومة المنشأ، (أى غير المعروف وضعها التكتونى عند نشأتها) بتركيزاتها فى الصخور البازلتية الحديثة ذات الوضع التكتونى الواضح والمعروف. ويتم ذلك باتباع الخطوات التالية :

1) تقسيم الصخور البازلتية حديثة التكون نسبيا إلى عدد من أنواع الصهارات طبقا لوضعها التكتونى.

2) اختيار مجموعة من العينات الممثلة لكل نوع من هذه الصخور للتحليل الكيميائى.

3) اختيار العناصر المناسبة التى تميز عينات كل نوع من هذه الصخور والتى تستطيع أن تحافظ على قوتها التمييزية إذا تعرضت هذه الصخور إلى عمليات تحول أو تغير.

4) تصميم رسومات بيانية توضح الاختلافات فى تركيز العناصر بين أنواع الصهارات المختلفة.

هذا وسوف نحاول تتبع الخطوات السابقة وكيفية تطبيقها على الصخور ذات الوضع التكتونى غير الواضح باتباع ما يلى:

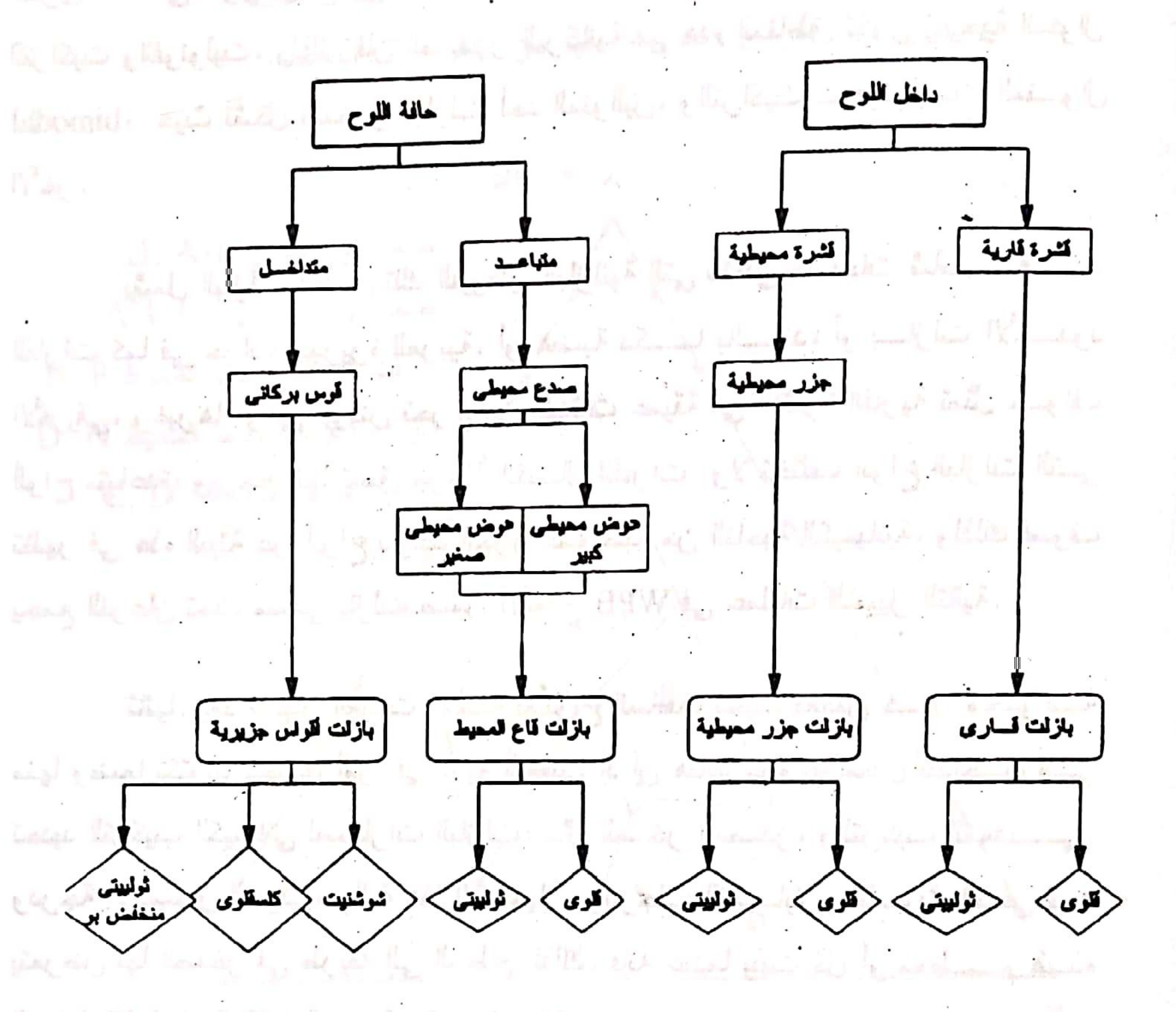
أولا: تقسيم الصخور البركانية الحديثة طبقا لوضعها التكتونى كما سبق عرضه فى بداية هذا الباب، حيث يتم تحديد انتماء صخور البازلت إلى أى من الأنواع الرئيسة التالية:

- بازلت قيعان المحيطات OFB (يتكون عند حواف الألواح المتباعدة).
- بازلت الأقواس البركانية VAB (يتكون عند حواف الألواح المتضامة أو المتداخلة).
- بازلت جزر المحيطات OIB (يتكون داخل أو ضمن قشرة محيطية).
- بازلت قارى CB (يتكون داخل أو ضمن قشرة قارية).

وجميع هذه الأنواع يسهل التعرف عليها وتمييزها بين الصخور البركانية الحديثة ويظهر شكل 5 – 26 الوضع التكتونى لها والتصنيف الكيميائى لكل نوع من حيث كونه قلوى أم ثولييتى أم كالسقلوى.

يتميز بازلت قيعان المحيطات بالمحدودية الشديدة للتغيرات الكيميائية داخله، أى إنه شديد التجانس المعدنى والكيميائى. ورغم إمكانية وجود الصخور الأكثر تمايزا مثل الأندزيت أو الداسيت أو الريوليت، إلا أن هذا الوجود يكون نادرا جدا. ويغلب على هذا النوع من البازلت الصبغة الثولييتية، رغم إمكانية وجود بعض الأصناف القلوية أو

الانتقالية بينهما فى بعض الأماكن المحدودة. وترجع أهمية هذا النوع من البازلت إلى أن التعرف عليه، بين الصخور البركانية القديمة، يسهم فى تحديد حواف الألواح القديمة والتى يكون عادة مصاحبا فيها لمكونات أخرى من معقد الأوفيوليت.



شكل 5-26 العلاقة بين النوعية البتروكيميائية للصهارة ووضعها التكتونى.
بتصرف عن: كوندى (Condie 1982)

أما بازلت الأقواس البركانية فيتميز بتغيرات كيميائية واسعة أمكن تصنيفها إلى ثلاثة أنواع متدرجة من الثولييتى منخفض البوتاسيوم إلى الكالسقلوى إلى الشوشونيتى، وهو نوع عالى البوتاسيوم. ويتحكم فى هذا التغير عاملين أحدهما زمنى، ويتعلق بالمرحلة النشئية للقوس (حيث يتكون النوع الثولييتى فى أول مراحل النشأة والشوشونيتى فى آخرها)، والثانى مكانى، ويعتمد على المسافة الرأسية للبركان فوق نطاق بنيوف Benioff zone (حيث يتكون النوع الثولييتى فى جوار الخندق trench).

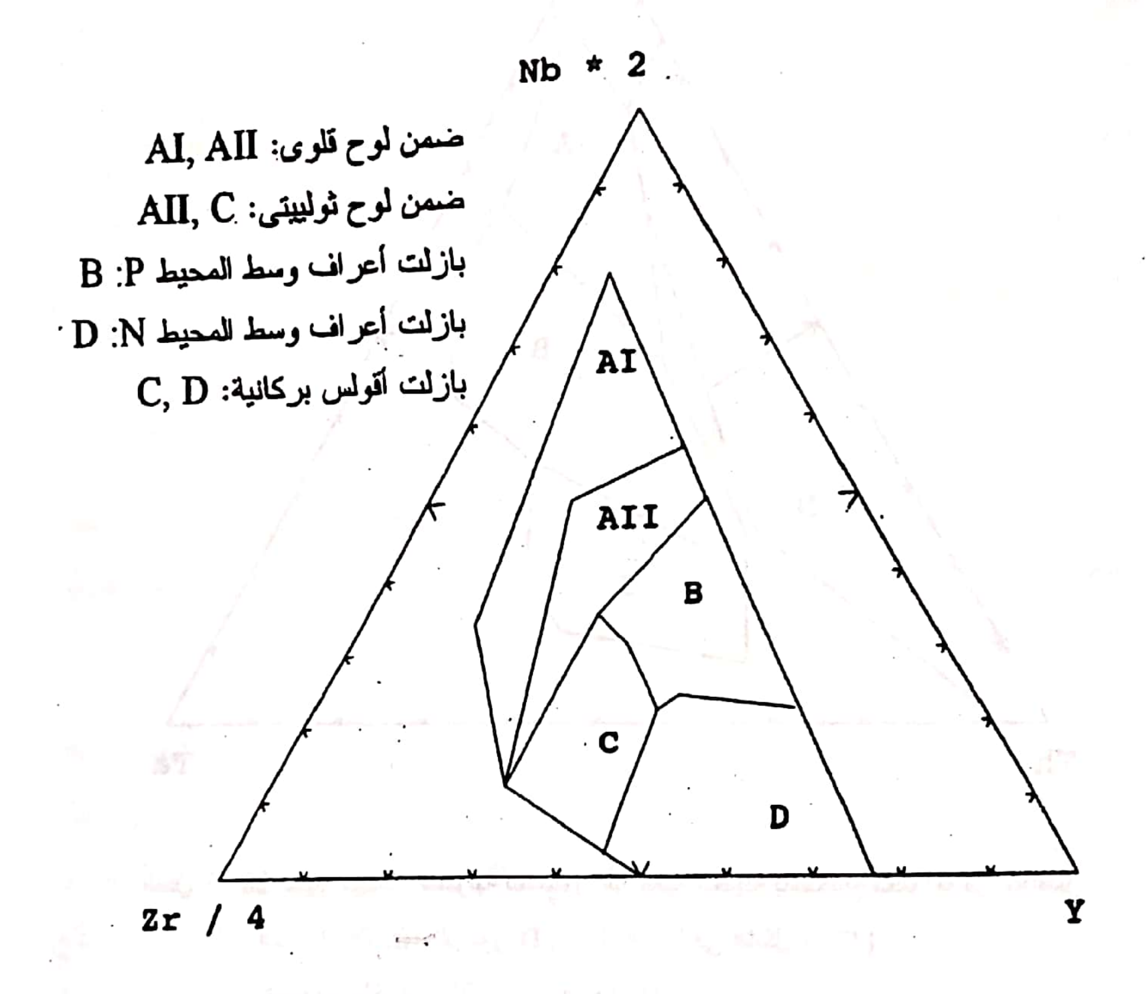
يظهر بازلت الجزر المحيطية أيضا تغيرات كبيرة فى التركيب الكيميائى تتراوح بين النوع الثولييتى، كما فى جزر هاواى، إلى النوع القلوى الشائع، إلى النوع فوق القلوى، كما فى جزر ترينداد والكنارى. يصحب أنواع البازلت هذه عادة صخور التراكيت والفونوليت، ولذلك فإن الصخور البركانية فى هذه المناطق تكون زوجية المنوال bimodal، حيث تشكل صخور البازلت أحد المنوالين، والتراكيت ـ فونوليت المنوال الآخر.

يشمل البازلت القارى تلك الفيوض البازلتية التى تغطى مساحات شاسعة من القارات كما فى حرات الجزيرة العربية، أو هضبة دكا بالهند، أو بازلت الأخدود الأفريقى، وغيرها، وهى فيوض تخرج من تشققات عميقة فى القشرة القارية تمثل حواف ألواح متباعدة، ويرجح أنها تسبق مرحلة انفصال القارات. ولا تختلف أنواع البازلت التى تظهر فى هذه البيئة عن أنواع بازلت الجزر المحيطية من الناحية الكيميائية، ولذلك فسوف يجمع النوعان تحت مسمى بازلت ضمن الألواح WPB فى عمليات التمييز التالية.

ثانيا: يعد اختيار العينات الممثلة للأنواع السابقة، بحيث تعكس كل مجموعة منها وضعا تكتونيا محددا، أمرا فى غاية التعقيد، إذ إن هناك عدة عوامل تتداخل فى تحديد التركيب الكيميائى لصهارات البازلت، مثل الصخر المصدر، والتركيب المعدنى، ودرجة الانصهار الجزئى، وآلية هذا الانصهار، ودرجات التمايز والتلوث التى قد يتعرض لها الصخر فى طريقه إلى السطح. لذلك، فإنه عندما يثبت كل أو معظم هذه العوامل داخل بيئة تكتونية معينة، يكون فى الإمكان اختيار العينات منها وتحديد ملامحها الجيوكيميائية، وبحيث تصبح هذه الملامح أداة تشخيص معتمدة فى التعرف على البيئات التكتونية للصخور القديمة. لهذا، فإنه من الضرورى تضييق مدى الاختيار، بحيث تستبعد أية عينات متقدمة التمايز أو بها شواهد تلوث أو لها تركيب شاذ أو تعرضت لعمليات تغير أو تجوية.

ثالثا: يعد اختيار العناصر المناسبة لعمليات التمييز والتشخيص أيضا أمرا فى غاية الأهمية، ومن المعايير الموضوعة فى هذا الشأن:

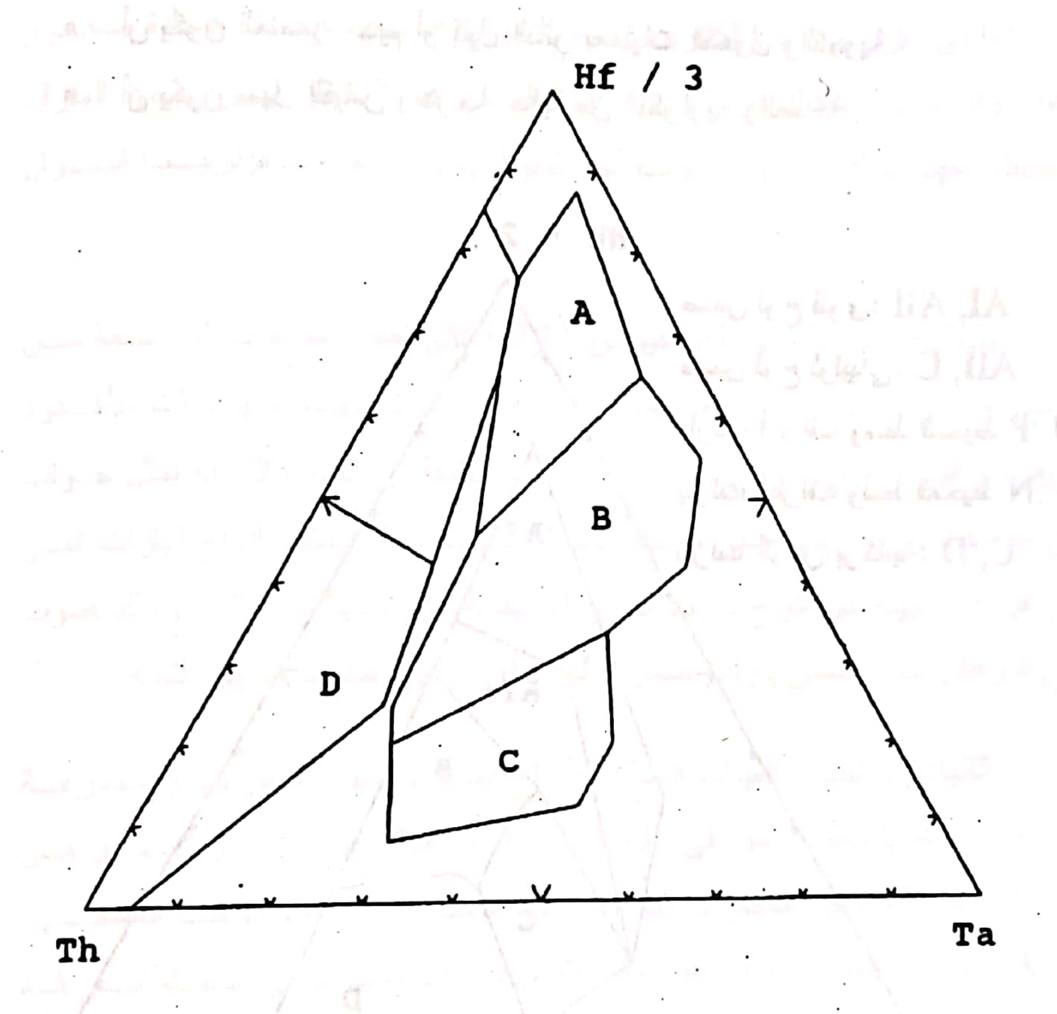
- أن يكون التباين فى تركيز العنصر بين عينات الأنواع المختلفة أكبر منه بين عينات كل نوع على حدة.
- أن يكون العنصر عديم أو قليل التأثر بعمليات التحول والتجوية.
- أن يكون سهل القياس وبدرجة عالية من التكرارية والصحة.



شكل 5-27 تمييز البيئات التكتونية للصخور البركانية الحديثة باستخدام محتواها من عناصر الـ Nb, Zr, Y. عن: مشد (Meschede 1986)

وقد وجد أن أكثر العناصر خضوعا لهذه المعايير هى عناصر التيتانيوم والزركونيوم والإيتريوم والنيوبيوم والسترونشيوم، وجميعها عناصر يسهل قياسها بطيف الأشعة السينية. هناك أيضا عناصر الثوريوم والهافنيوم والتانتالم والعناصر الأرضية

النادرة ولكنها صعبة التحليل إلى حد ما، ويتطلب الحصول على نتائج جيدة لها اللجوء إلى طرق التحليل بوساطة التنشيط النووى.



شكل 5–28 تمييز البيئات التكتونية للصخور البركانية الحديثة باستخدام محتواها من عناصر الـــ Hf, Th, Ta (الرموز A, B, C, D كما فى الشكل 5–27).
عن وود وآخرين (Wood *et al.* 1979).

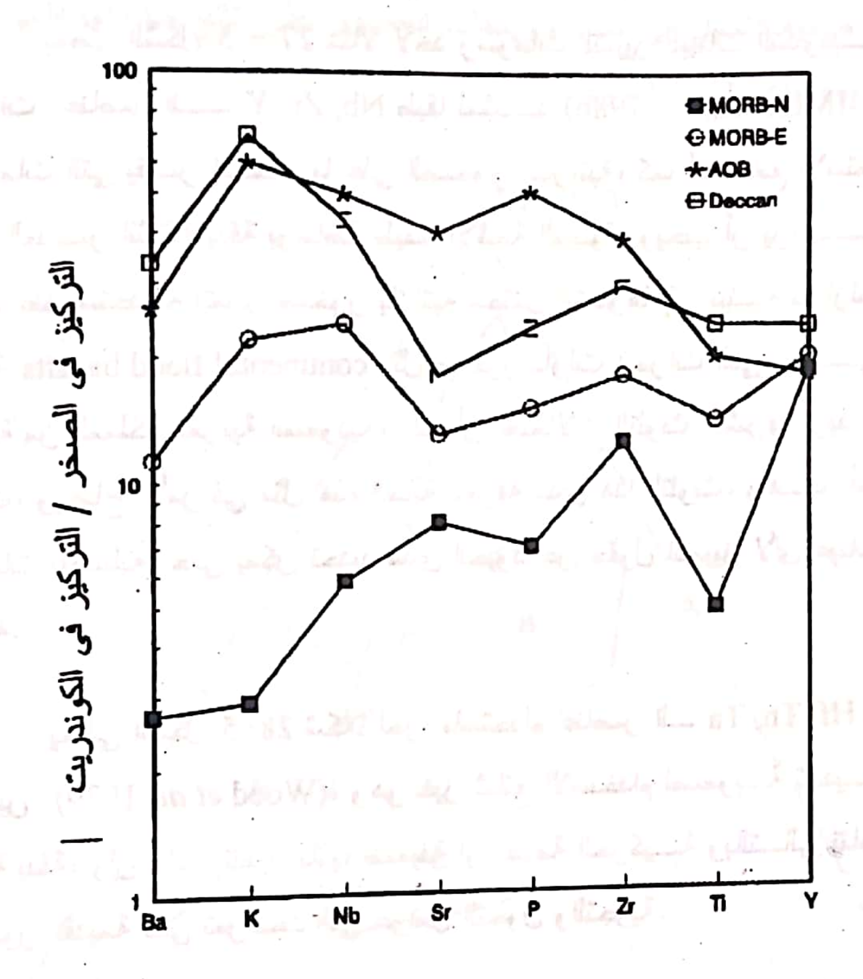
رابعا: عند استخدام العناصر السابقة فى رسومات التمييز، فإنه يلزم التأكد من درجة تمايز العينات المطلوب تحديد وضعها التكتونى، ذلك أن هذه الرسومات تصلح فقط للصخور القاعدية السطحية، ولذلك فقد حدد البعض صلاحيتها للصخور التى لا يقل مجموع أكسيدى المغنسيوم والكالسيوم فيها عن 12 ولا يزيد عن 20، وهو المدى الغالب فى صخور البازلت.

يعطى الشكل 5 – 27 مثالا لأحد رسومات التمييز للبيئات التكتونية باستخدام تركيزات عناصر الـ Nb, Zr, Y طبقا لمشد (Meschede 1986)، وهو من الرسومات التى يقصر استخدامها على الصخور البازلتية، كما أنه شائع الاستعمال لسهولة تحديد العناصر الثلاثة بدقة بوساطة طيف الأشعة السينية. ويجب أن يراعى الحرص الشديد عند استخدامه لتمييز صخور بازلتية محتمل انتماؤها إلى بيئة بازلت الفيوض القارية continental flood basalts مثل صخور بازلت الحرات التى تغطى مساحات شاسعة من المملكة العربية السعودية، ذلك أن احتمالات التلوث القشرى تزيد فى مثل هذه البيئات، ويحتاج الأمر فى مثل هذه الحالة معرفة مدى هذا التلوث، وهو أمر ممكن بدراسات تفصيلية، حتى يمكن تحديد مدى الحيود عن حقول التمييز لأى عينات موضع دراسة.

يعطى الشكل 5–28 شكلا أخرا باستخدام عناصر الـ Hf, Th, Ta طبقا لوود وآخرين (Wood *et al.* 1979)، وهو غير شائع الاستخدام لصعوبة تحديد العناصر الثلاثة بدقة، وإن كانت تتميز بأنها ضعيفة أو عديمة الحركية وبالتالى تناسب أكثر الصخور القديمة التى تعرضت إلى عوامل التحول والتجوية.

تجدر ملاحظة أن الحدود المرسومة لمدى التغير لكل نوع هى حدود اعتبارية، وأحيانا متداخلة، وليست بالضرورة حدودا فاصلة، كما أنه لا يمكن تأكيد أن هذه الرسومات تناسب الصخور شديدة القدم، ذلك أن نشأة الصهارات فى زمن ما قبل الكمبرى قد يكون مختلفا إلى حد بعيد عن تلك فى الزمن المعاصر أو الحديث، خاصة أن وشاح الأرض فى زمن ما قبل الكمبرى يكون قد تعرض لعمليات انصهار جزئى أقل ولهذا يتوقع أن يكون أغنى فى محتواه من العناصر غير المتوافقة. وتشير الدراسات التى أجريت حتى الآن نجاح استخدام هذه الرسومات فى التعرف على الصخور التى نشأت بعيدا عن بيئات داخل الألواح القارية.

بالإضافة إلى هذه الرسومات التمييزية لمختلف البيئات التكتونية، التى تعتمد على عدد محدود من العناصر، فإنه بالإمكان مقارنة عدد أكبر من العناصر النزرة باستخدام ما



شكل 5–29 مقارنة الوفرة النسبية لمجموعة من العناصر بعد نسبها إلى تركيزاتها فى الكوندرايت (القيم المستخدمة من Wilson, 1989)

يعرف بالرسومات العنكبوتية spiderdiagrams كما فى شكل 5 – 29. يتم عمل هذه الرسومات طبقا للخطوات التالية:

1. تختار مجموعة من العناصر غير المتوافقة مثل Ba, Rb, Th, K, Nb, Ta, La, Ce, Sr, Y, Zr, Hf (كلها أو بعضها) كما يمكن أن تتضمن أيضا بعضا من عناصر الأرض النادرة.

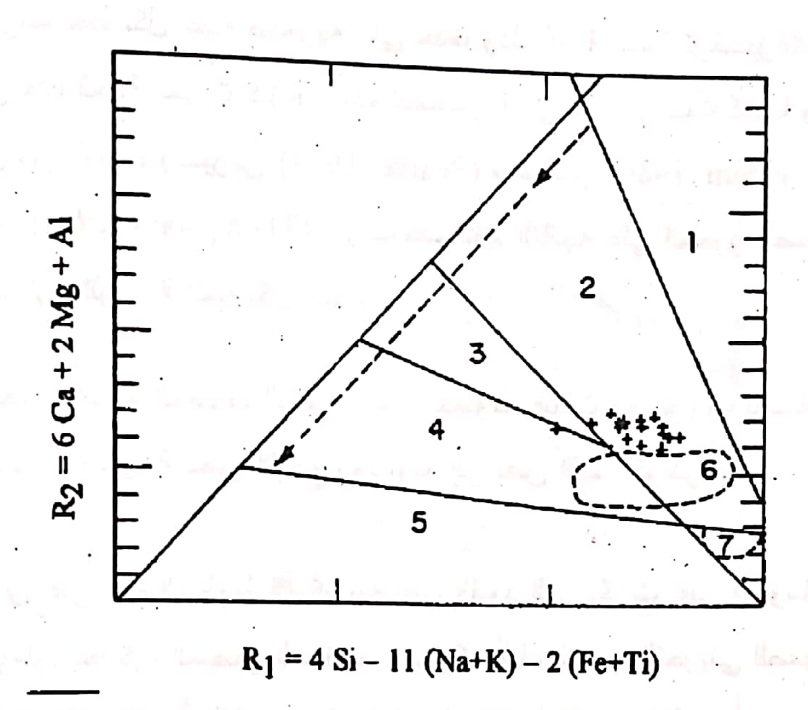
2. ترتب هذه العناصر على محور سينى بتتابع معين يعتمد أحيانا على التدرج فى الجهد الأيونى وأحيانا على التدرج فى الحجم الأيونى.

3. يرسم خط لكل عينة صخرية على حدة، وذلك بقسمة تركيزات العناصر المختارة فى هذه العينة على تركيزات هذه العناصر فى الكوندريت كما وردت فى تقديرات أى من العلماء بيرس (Pearce 1983) و صن (Sun 1980) و طومسون وآخرين (Thompson *et al.*. 1984). وتستخدم القيم الناتجة على المحور الصادي، ثم توصل نقاط الإحداثيات الناتجة لكل عينة.

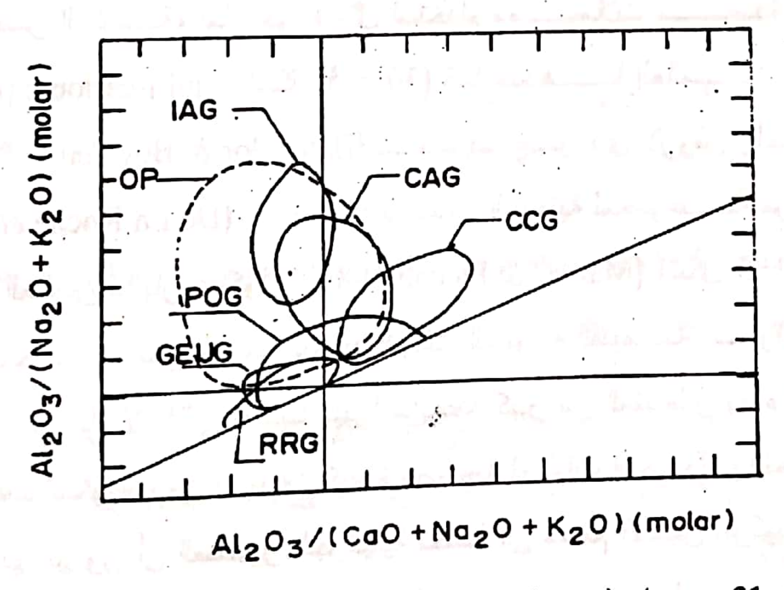
4. تقارن أنماط الخطوط الناتجة بأنماط خطوط عينات معروف بيئات تكونها بشرط أن تكون مرسومة بنفس التتابع ومنسوبة إلى نفس القيم الكوندراتية.

يسرى على هذه الخطوط العنكبوتية نفس القيود التى ذكرت على رسومات التمييز، خاصة ما يتعلق بحركية العنصر المستخدم وسلوكه أثناء التبلور التجزيئى للصهارة، وكذا ما يتعلق باحتمالات التلوث القشرى خاصة فى العينات المتكونة داخل بيئات ضمن لوحة قارية، أو عند حواف ألواح هدامة.

هناك أيضا رسومات تمييزية لبيئات تكوُّن صخور الجرانيت، ويعتمد بعضها على العناصر الرئيسة، إما محورة مثل استخدام معاملات متعددة الكاتيونات multi-cationic parameters (شكل 5 – 30) كما حددها العالمان باتشلر و بودين (Batchelor & Bowden 1985) بتصرف عن دى لاروش وآخرون (De La Roche *et al.* 1980)، أو باستخدام النسب الجزيئية لمجموعة من الأكاسيد كما أوردها العالمان مانيار وبيكولى (Maniar & Piccoli 1989) (شكل 5–31). وبشكل عام، فإن استخدام العناصر الرئيسة لتحديد البيئات التكتونية القديمة، سواء للصخور الجرانيتية أو غيرها، لا يلاقى ترحيبا كبيرا من عدد كبير من المشتغلين بهذه الجزئية لما يطرأ على هذه المكونات من تغييرات كبيرة مصاحبة لعمليات التحول والتجوية. أما المتحمسون لها فيرون أن الصخور الجرانيتية تحتفظ فى معظم الأحيان بتركيبها الأصلى، وأنها ـ خاصة بعيدا عن سطوح التجوية ـ قلما تتعرض لتحول يصحبه تغيرات كيميائية.



شكل 5-30 رسومات لتمييز البيئات التكتونية للصخور الجرانيتية باستخدام معـــاملات متـــعددة الكاتيونات. عن: باتشلر وبودن (Batchelor & Bowden, 1985).

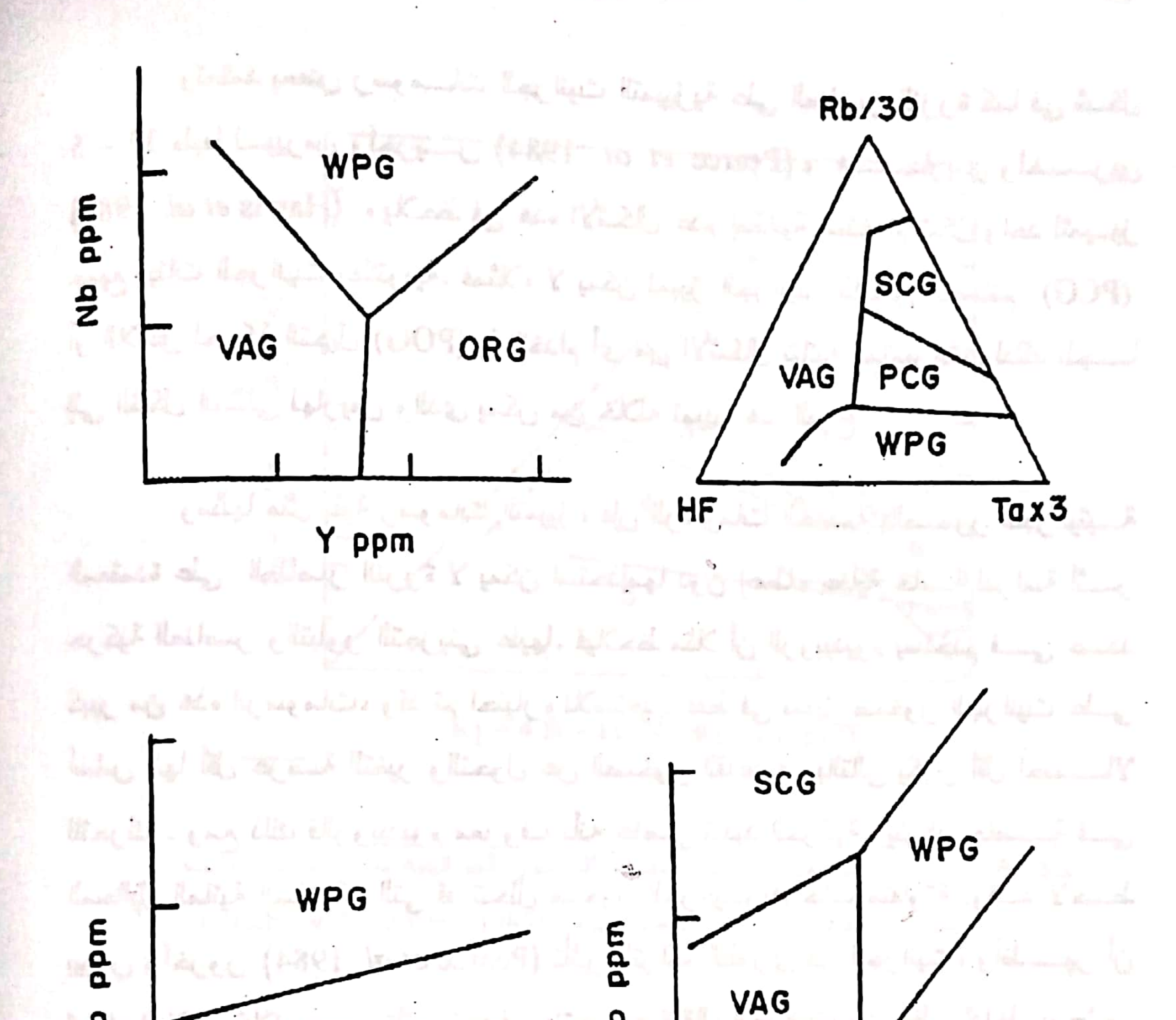


شكل 5-31 رسومات لتمييز البيئات التكتونية للصخور الجرانيتية باستخدام تركيزات بعض العناصر الرئيسة. عن: مانيـــار وبيـــكولى (Maniar & Piccoli, 1989).

وتعتمد بعض رسومات الجرانيت التمييزية على العناصر النزرة كما فى شكل 5 – 32 طبقا لـبيرس وآخرين (Pearce *et al.* 1984) و هاريس وآخرين (Harris *et al.* 1986). ويلاحظ فى هذه الأشكال عدم إمكانية استخدام شكل واحد لتمييز جميع بيئات الجرانيت التكتونية. فمثلا، لا يمكن تمييز الجرانيت اللاحق للتصادم (PCG) أو اللاحق لحركة التجبل (POG) باستخدام أى من الأشكال ثنائية المتغيرات ولذلك نلجأ إلى الشكل المثلثى لهاريس والذى يمكن من خلاله تمييز هذا النوع.

ومثلها مثل بقية رسومات التمييز، فإن الرسومات الخاصة بالصخور الجرانيتية المعتمدة على العناصر النزرة لا يمكن استخدامها دون إعطاء عناية خاصة لدراسة أثر حركية العناصر والتبلور التجزيئى عليها. فيلاحظ مثلا أن الروبيديوم يستخدم فى عدد كبير من هذه الرسومات، وقد تم اختياره للاستخدام فقط فى تمييز صخور الجرانيت على أساس أنها أقل عرضة للتغير والتحول عن الصخور القاعدية وبالتالى يكون أقل احتمالا للتحرك . ومع ذلك فالروبيديوم معروف بأنه عنصر شديد الحركية ويتركز خاصة فى المحاليل المائية الساخنة والتى قد تتخلل صخور الجرانيت بدرجات متفاوتة. وقد لاحظ بيرس وآخرون (Pearce *et al.* 1984) تأثير التراكم البلورى فى الجرانيت، وأظهر أن تراكم البلاجيوكلاز يسبب تأثير تخفيفى ينتج عنه انتقال الجرانيت من حقلى "داخل لوح" و "عرف محيطى" إلى حقل جرانيت "قوس بركانى" عند استخدام رسمى الـ Nb-Y و Rb-(Y+Nb) (شكل 5–32). وبالعكس، فإن الجرانيت الذى ينتمى أصلا إلي حقل "قوس بركانى" أو حقل "معاصر للتصادم" قد يتحرك إلى حقل "داخل لوح" أو "عرف محيطى" نتيجة تراكم معادن حديدومغنسيومية أو تبلور معادن إضافية.

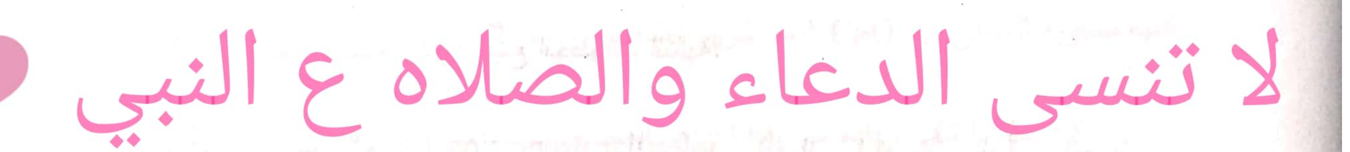
وقد لاحظ براون وآخرون (Brown *et al.* 1984) أن محتوى الصخور الجرانيتية المتكونة فى بيئات "قوس بركانى" من العناصر النزرة يتغير بتغير درجة نضج maturity أو تطور القوس، فيزيد محتواها من العناصر Rb, Th, U, Ta, Nb, Hf, Y فى حين تظهر استنفاداً فى العناصر Ba, Sr, P, Zr, Ti. لذلك يظهر ارتباط طردى، على رسومات ثنائية المتغير، بين نسبة الـ Rb/Zr وأى من الـ Nb أو الـ Y مع تقدم نمو القوس.



شكل 5–32 رسومات لتمييز البيئات التكتونية للصخور الجرانيتية باستخدام العناصر النـــزرة للشكل المثلثى طبقـا لهاريس وآخرين (Harris *et al.* 1986) وبـاقى الأشكال لبيرس وآخرين (Pearce *et al.* 1984).

حقول التمييز: WPG جرانيت داخل اللوح؛ VAG جرانيت قوس بركـانى؛ ORG جرانيت عـرف محيطى؛ SCG جرانيت معاصر للتصادم؛ PCG جرانيت لاحق للتصادم.

وعموما، فإن اختيار العينات والعناصر لرسومات تمييز الجرانيت يخضع تقريبا إلى نفس القواعد العامة التى وردت فى مقدمة هذا الجزء. ورغم النجاح الذى تلقاه هذه الرسـومات فى كثير من الحالات، فإنه لا يجوز الاعتماد الكلى عليها، ويفضل الجمـع بيـن الأدلـة الجيوكيميائية والأدلة النظائرية للوصول إلى استنتاجات يُعوَّل عليها عن البيئات التكتونيـة القديمة التى نشأت فيها الأنواع المختلفة من الصهارة.



ملحق الباب الخامس

كيفية حساب معيار لصخرٍ نارى من التحليل الكيميائى

طبقا للخطوات التى أوردها (Cox *et. al.* 1982)

يعتمد حساب معيار norm لصخرٍ نارى على عدد من الافتراضات هى:

1) أن الصهارة قد تبلورت فى ظروف لا مائية anhydrous conditions وبالتالى لا تتكون معادن تحتوى على جزيئات الماء مثل الهورنبلند، البيوتيت، ... الخ.

2) أن المعادن الحديدومغنسيومية ferromagnesian minerals لا تشتمل على أكسيد ألومنيوم Al_2O_3، وعليه تبقى كل كمية Al_2O_3 لتكوين الفلسبارات أو الفلسباثويد بفرض وجود كميات كافية من أكاسيد الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم Na_2O, K_2O and CaO.

3) أن نسبة الماغنسيوم/الحديد متساوية فى كل المعادن الحديدومغنسيومية.

4) أن بعض الأزواج المعدنية لا تتوافق معًا فى حساب معيار صخرى واحد مثل معدنى النيفلين والكوارتز.

ولحساب معيار لصخر نارى تُتّبع الخطوات التالية:

1- تُحسب النسبة الجزيئية molecular proportion (أحيانا تسمى الرقم الجزيئى molecular number) لكل أكسيد، وذلك بقسمة النسبة المئوية لتركيزه فى العينة، والناتجة من التحليل الكيميائى على الوزن الجزيئى للأكسيد، ويتم وضع النسب الجزيئية فى الصف الأفقى كما هو موضح بالجدول (م ــ 1). وتعتمد كافة العمليات الحسابية فى الخطوات التالية على قيم هذه النسب الجزيئية.

2- تُضاف النسبة الجزيئية لأكسيد المنجنيز MnO إلى مثيلها لأكسيد الحديدوز FeO.

3- يُضاف جزء من قيمة النسبة الجزيئية لأكسيد الكالسيوم تساوى 3.33 مرة قيمة النسبة الجزيئية لخامس أكسيد الفوسفور P_2O_5 وذلك لتكوين معدن الأباتيت apatite وتوضع الكمية

المستهلكة من كل من CaO, P_2O_5 فى العمود الخاص بكل منهما عند تقاطعهما مع صف معدن الأباتيت فى الجدول.

4- تُضاف النسبة الجزيئية لأكسيد الحديدوز FeO إلى النسبة الجزيئية لأكسيد التيتانيوم TiO_2 لتكوين معدن الإلمينيت ilmenite، إذا كانت هناك زيادة فى كمية TiO_2 وتؤخذ كمية مساوية لها من النسبة الجزيئية لأكسيد الكالسيوم CaO لتكوين معدن التيتانيت titanite (بشرط أن يكون ذلك بعد تكوين معدن الأنورثيت فى الخطوة 7). وإذا ظلت هناك زيادة فى كمية TiO_2 تُحسب كمعدن روتيل rutile.

5- تُؤخذ كمية من النسبة الجزيئية لأكسيد الألومنيوم Al_2O_3 مساوية لقيمة النسبة الجزيئية لأكسيد البوتاسيوم K_2O لتكوين معدن الأورثوكلاز orthoclase.

6- لو كانت هناك زيادة من Al_2O_3 تُؤخذ منها كمية تساوى النسبة الجزيئية لأكسيد الصوديوم Na_2O لتكوين معدن الألبيت albite ، أما إذا كانت كمية Al_2O_3 أقل من النسبة الجزيئية لأكسيد الصوديوم، فإن كمية أكسيد الصوديوم تؤخذ مع كمية مساوية من Fe_2O_3 لتكوين معدن الأكميت acmite ولا يتكون معدن الأنورثيت فى هذه الحالة.

7- أما إذا كانت كمية Al_2O_3 أكثر من كمية Na_2O، فإنه بعد تكوين الألبيت تُؤخذ منها كمية مساوية للمتبقى من CaO (بعد تكوين الأباتيت) وذلك لتكوين معدن الأنورثيت anorthite.

8- أما إذا تبقى زيادة من Al_2O_3 بعد الخطوة السابقة، فإنها تحسب لمعدن الكوراندم corundum، أما إذا كانت هناك زيادة فى CaO فتكون معدن التيتانيت كما فى الخطوة رقم 4.

9- أما إذا تبقى كمية من CaO فإنها تُختزن لتكوين معدنى الدايوبسيد و الولاستونيت (الخطوة 12).

10- إذا كانت هناك زيادة من Fe_2O_3 تُؤخذ منها كمية مساوية للمتبقى من FeO بعد تكوين الإلمينيت، وذلك لتكوين معدن الماجنتيت magnetite، وإذا بقيت زيادة من Fe_2O_3 تُحسب كمعدن هيماتيت hematite.

11- تُضاف كمية MgO إلى المتبقى من FeO، مع مراعاة النسب التى أُضيفا بها.

12- المتبقى من CaO (خطوة 9) يُضاف إلى كمية مساوية من (Mg, Fe)O لتكوين معدن الديوبسيد diopside، أما إذا ظلت هناك زيادة فى CaO فإنها تُحسب كمعدن ولاستونيت wollastonite.

13- أما إذا كانت هناك زيادة من (Mg,Fe)O بعد تكوين الديوبسيد، فإنها تُختزن لتكوين معدن الهيبرسين hypersthene.

14- نضيف بعد ذلك الكميات اللازمة من SiO_2 إلى الآتى:

- إلى K_2O بنسبة 1:6 لتكوين الأورثوكلاز (خطوة 5)
- إلى Na_2O بنسبة 1:6 لتكوين الألبيت (خطوة 6)
- إلى CaO بنسبة 1:2 لتكوين الأنورثيت (خطوة 7)
- إلى CaO بنسبة 1:1 لتكوين التيتانيت (خطوة 4)
- إلى الزيادة فى Na_2O لتكوين الأكميت (خطوة 6)
- إلى (Mg,Fe)O + CaO بنسبة 1:1 لتكوين الدايوبسيد (خطوة 12)
- إلى CaO بنسبة 1:1 لتكوين الولاستونيت (خطوة 12)
- إلى (Mg,Fe)O بنسبة 1:1 لتكوين الهيبرسين (خطوة 13)

الكميات المضافة من SiO_2 فى الخطوات السابقة تُطرح من النسبة الجزيئية الكلية لـ SiO_2

15- إذا بقيت كمية من SiO_2 بعد ذلك تُحسب كمعدن كوارتز quartz.

16- أما إذا كان هناك نقص فى SiO_2 فى الخطوة 14، فإن الكوارتز لا يظهر، ويتم طرح كمية SiO_2 المخصصة للهيبرسين من مجموع SiO_2 والموجود فى خطوة 14 والناتج من عملية الطرح يخصم من SiO_2 الكلى، فإذا كان المتبقى من SiO_2 أكبر من نصف الكمية المخصصة من السليكا لمعدن الهيبرسين (خطوة 14) فإنها تؤخذ مع (Mg, Fe)O والموجود فى خطوة 13 لتكوين معدنى الهيبرسين والأوليفين olivine and hypersthene، وتتوزع هذه الكمية طبقاً للمعادلات الآتية:

$$x = 2S - M \quad (1)$$

$$y = M - x \quad (2)$$

حيث x = عدد جزيئات الهيبرسين، y = عدد جزيئات الأوليفين، M = النسبة الجزيئية المتاحة لكل $(Mg,Fe)O$، S = النسبة الجزيئية أو كمية SiO_2 المتاحة.

17- أما إذا كان المتبقى من SiO_2 بعد عملية الطرح فى خطوة 16 أقل من نصف كمية السليكا التى تُخصص لمعدن الهيبرسين (خطوة 14) فإن كل كمية $(Mg.Fe)O$ تُحسب كمعدن أوليفين، ويُخصص لها كمية من SiO_2 تساوى نصف كميتها (وبذلك لا يظهرالهيبرسين أبدا).

18- أما إذا ظل هناك نقص فى SiO_2 حتى بعد طرح القيمة المخصصة للهيبرسين (خطوة 14) بحيث يكون الناتج أكثر من كمية SiO_2 الكلية فإنه يتم طرح كمية SiO_2 المخصصة لمعدن التيتانيت من مجموع السليكا فى خطوة 14 (لا يتكون هنا الهيبرسين أو التيتانيت) وتُحسب كمية TiO_2-CaO (خطوة 4) كمعدن بيرفوسكيت pervoskite (CaO, TiO_2).

19- أما إذا ظل هناك نقص فى SiO_2 حتى بعد خصم كمية SiO_2 المخصصة لكل من الهيبرسين والتيتانيت وإحلال الأوليفين والبيرفوسكيت محلهما (حيث يكون المتبقى من مجموع SiO_2 فى خطوة 14 بعد طرح المعدنين السابقين أعلى من كمية SiO_2 الكلية)، فإنه يتم طرح كميات SiO_2 المخصصة لمعادن الخطوة 14 (ماعدا الألبيت ومعدنى الأوليفين والبيرفوسكيت المتكونان مؤخرًا) من مجموع SiO_2 الكلية، فلو كان المتبقى من SiO_2 أكثرمن ضعف (وأقل من 6 أضعاف) كمية Na_2O فإنها تتوزع بين الألبيت والنفلين nepheline طبقًا للمعادلات الآتية:

$$x = (S - 2N) / 4 \quad (3)$$

$$y = N - x \quad (4)$$

حيث x = عدد جزيئات الألبيت، y = عدد جزيئات النفلين، N = الكمية المتاحة لأكسيد الصوديوم، S = كمية SiO_2 المتاحة.

20- أما إذا كانت كمية SiO_2 المتبقية من عملية الطرح فى الخطوة السابقة أقل من ضعف كمية Na_2O فإن كل كمية Na_2O تُحسب لتكوين نفلين فقط ويتم توزيع كمية K_2O بين الأورثوكلاز واللوسيت orthoclase and leucite كما يلى:

يتم طرح كميات SiO_2 المخصصة للمعادن المتكونة فى الخطوة 14 من كمية SiO_2 الكلية (باستثناء الأورثوكلاز مع ملاحظة اختفاء معادن الهيبرسين، التيتانيت، الألبيت من مجموعة المعادن فى خطوة 14) فإذا كان المتبقى من كمية SiO_2 بعد عملية الطرح أكثر من 4 أضعاف وأقل من 6 أضعاف كمية K_2O فإنها تتوزع بين الأورثوكلاز واللوسيت طبقا للمعادلات الآتية:

$$x = (S - 4K) / 2 \qquad (5)$$

$$y = K - x \qquad (6)$$

حيث x = عدد جزيئات الأورثوكلاز، y = عدد جزيئات اللوسيت، K = كمية K_2O المتاحة، S = كمية SiO_2 المتاحة.

وعند تساوى كميات SiO_2 المضافة إلى كل المعادن السابقة مع كمية SiO_2 الكلية، تكون حسابات المعادن القياسية قد انتهت، ثم نبدأ عملية حساب الأوزان المئوية للمعادن القياسية، وذلك بضرب النسب الجزيئية للأكاسيد × الأوزان الجزيئية للمعادن.

ولعمل ذلك نأخذ النسبة الجزيئية لأى مكون موجود كجزيئ مفرد فى الصيغة التركيبية للمعدن وتضرب فى الوزن الجزيئى للمعدن ثم تجمع معًا على الوزن المئوى لهذا المعدن.

ملحوظة : الوزن الجزيئى للمعدن يُحسب على أنه مكون من أكاسيد منفردة.

مثال: معدن الأورثوكلاز يحُسب على أنه يتكون من 6 جزيئات SiO_2 ، جزيئ Al_2O_3 ، جزيئ K_2O وبالتالى يكون الوزن الجزيئى لمعدن الأورثوكلاز 556 وهكذا.

جدول م ـــ1 حساب معيار لصخر نارى. عن: (Cox *et al.* 1982)

الأكاسيد		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	الوزن الجزيئى للمعادن القياسية	المعادن المتكونة
الوزن المئوى														
الوزن الجزيئى		60	80	102	160	72	71	40	56	62	94	142		
النسبة الجزيئية														
Q	S												60	
or	KAS_6												556	
ab	NaS_6												524	
an	CAS_2												278	
le	KAS_4												436	
ne	NAS_2												284	
C	A												102	
ac	$NF^{+++}S_4$												462	
wo	Cs												116	
en	MS												100	
Fs	$F^{++}S$												132	
ws	CS												116	
en	MS												100	
fs	$F^{++}S$												132	
fo	M_2S												140	
fa	$F_2^{++}S$												204	
mt	$F^{++}F^{+++}$												232	
he	F^{+++}												160	
il	$F^{++}T$												152	
ap	$C_{3.33}P$												310	
الإجمالى														

مراجع الباب الخامس

Abbey, S. (1980) Studies in "standard samples" for use in the general analysis of silicate rocks and minerals. part 6: edition of "usable" values. *Geol. Surv. Canada, paper* 80-14, 30 p.

Arth, J. G. (1976) Behavior of trace elements during magmatic processes - a summary of theoretical models and their application. *J. Res. USGS* **4** (1): 41-47.

Barker, D. S. (1983) *Igneous Rocks*. Englewood Çliffs, N J: Prentice Hall.

Batchelor R. A. and Bowden, P. (1985) Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters, *Chem. Geol.* **48**: 43-55.

Best, M. G. (1982) *Igneous and Metamorphic Petrology*. New York: W. H. Freeman.

Brown, G. C., Thorpe, R. S. and Webb, P. C. (1984) The geochemical characteristics of granitoids in contrasting arcs and comments on magma sources. *J. Geol. Soc. London* **141**: 411-426.

Carmichael, I. S. E., Turner, F. J. and Verhoogen, J. (1974) *Igneous Petrology*. New York: McGraw-Hill, 739 p.

Chorch, B. N. (1975) Quantitative classification and chemical comparison of common volcanic rocks, *Geol. Soc. America Bull.* **86**: 257-263.

Condie, K. C. (1982) *Plate Tectonics and Crustal Evolution*, 2nd ed. New York: Pergamon Press, 310 p.

Cox, K. G., Bell, J. D. and Pankhurst, R. J. (1979) *The Interpretation of Igneous Rocks*. London; Allen and Unwin, 450 p.

De La Roche, H., Leterrier, J., Grande, P. C. and Marchal, M. (1980) A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagrams and major element analyses - Its relationships and current nomenclature. *Chem. Geol.* **29**: 183-210.

Evensen, N. M., Hamilton, P. J. and O'Nions, R. K. (1978) Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**: 1199-1212.

Gill, R. (1989) *Chemical Fundamentals of Geology*. Unwin Hyman, London, 292 p.

Gill, J. B. (1981) *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. Berlin: Springer-Verlag, 358 p.

Hanson, G. N. (1980) Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **8**: 371-406.

Harris, N. B. W., Pearce, J. A. and Tindle, A. G. (1986) Geochemical characteristics of collision zone magmatism: In: **Coward, M. P. and Ries, A. C.** (eds.) *Collision Tectonics. Spec. Publ. Geol. Soc.*, **19**: 67-81.

Haskin, L. A., Haskin, M. A., Frey, F. A. and Wildman, T. R. (1968) Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: **Ahrens, L.** (ed.), *Origin and Distribution of Elements*, Pergamon Press, Oxford: *Int. Ser. Mon. Earth Sci.*: **30** 899-912.

Hughes, C. J. (1982) *Igneous Petrology*, Amesterdam, Elsevier.

Irvine, T. N. and Baragar, W. R. A. (1971) A guide to the chemical classification of the common rocks. *Can. J. Earth Sci.* **8**: 523-548.

Krauskopf, K. B. (1979) *Introduction to Geochemistry.* 2nd. ed., Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, LTD, Int. Stud. Ed., 617 p.

Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A. and Zanettin, B. (1986) A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrol.* **27**: 745-750.

Le Maitre, R. W. (ed.) (1989) *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms*, Oxford, Blackwell, 193 p.

Le Maitre, R. W. (1976) The chemical variability of some common igneous rocks. *J. Petrol.* **17**: 4, 589-637.

Maniar, P. D. and Piccoli, P. M. (1989) Tectonic discrimination of granitoids. *Geol. Soc. America Bull.* **101**: 635-643.

Mason, B. (1966) *Principles of Geochemistry.* 3d ed. New York, John Wiley & Sons, Inc.

Mason, B. and Moore, C. B. (1982) *Principles of Geochemistry*. New York, John Wiley & Sons, Inc. 344 p.

Meschede, M. (1986) A method of discriminating between different types of mid-oceanic ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chem. Geol.* **56**: 207-218.

Middlemost, E. A. K. (1980) A contribution to the nomenclature and classification of volcanic rocks. *Geol. Mag.* **117**: 51-57.

Middlemost, E. A. K. (1985) *Magmas and Magmatic Rocks.* Essex, Longman Gr. Ltd.

Miyashiro, A. (1974) Volcanic rock series in island arcs and active continental margins. *Am. J. Sci.* **274**: 321-355.

Miyashiro, A. (1978) Nature of alkalic volcanic rock series. *Contrib. Mineral. Petrol.* **66**: 91-104.

Mullen, E. D. (1983) $MnO/TiO_2/P_2O_5$: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **62**: 53-62.

Nakamura, N. (1974) Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na, and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**: 575-573.

Nockolds, S. R. and Allen, R. (1953) The geochemistry of some igneous rock series, part I, *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**: 105-142.

Peacock, M. A. (1931) Classification of igneous rock series, *J. Geol.* **39**: 54-67.

Pearce, J. A. (1983) Role of the subcontinental lithosphere in magma genesis at active continental margins. In: **Hawkesworth, C. J. and Norry, M. J.** (eds.), *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*. Shiva, Nantwich, 230-249.

Pearce, J. A. (1987) An expert system for the tectonic characterization of ancient volcanic rocks. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **32**: 51-65.

Pearce, J. A. and Cann, J. R. (1973) Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analysis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **19**: 290-300.

Pearce, J. A., Harris, N. B. W. and Tindle, A. G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.* **25**: 956-983.

Qadhi, T. M. (1990) *Petrogenesis and mineralization of the Ghurrayah pluton, Madian, northwest Saudi Arabia.* Ph. D. Thesis, Faculty of Earth Sciences, King Abdel Aziz University, Jeddah, Saudi Arabia, (unpublished).

Ringwood, A. E. (1975) *Composition and Petrology of the Earth's Mantle.* New York: McGraw-Hill, 618 p.

Rollins, H. (1993) *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation.* Longman Scientific & Technical, Longman group UK Limited. 352 p.

Saunders, A. D., Tarney, J., Marsh, N. G. and Wood, D. A. (1980) Ophiolites as ocean crust or marginal basin crust: a geochemical approach. In: **A. Panayiotou** (ed.), *Proc. Int. Ophiolite Conf.* Nicosia, Cyprus, 193-204.

Streckeisen, A. (1976) To each plutonic rock its proper name. *Earth Sci. Rev.* **12**: 1-33.

Sun, S. S. (1982) Chemical composition and origin of the Earth's primitive mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**: 179-192.

Taylor, S. R. (1965) The application of trace element data to problems in petrology. *Physics and Chemistry of the Earth* Pergamon Press, **6**: 133-213.

Thompson, R. N., Morrison, M. A., Hendry, G. L. and Parry, S. J. (1984) An assessment of the relative roles of a crust and mantle in magma genesis: an elemental approach. *Phil Trans R. Soc. Lond.* **A310**: 549-590.

Thorpe, R. S. (ed.) (1982) *Andesites: Orogenic Andesites and Related Rocks*. Chichester: Wiley, 697 p.

Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H. (1961) Distribution of elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. America Bull.* **72**: 186.

Wedepohl, K. H., (ed.) (1969-1974) *Handbook of Geochemistry*. Berlin: Springer-Verlang,

Wilson, M. (1989) *Igneous Petrogenesis: A Global Tectonic Approach.* London: Unwin Hyman, Boston, Sydney, Wellington, 466 p.

Winchester, J. A. and Floyd, P. A. (1977) Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chem. Geol.* **20**: 325-343.

Wood, D. A. (1980) The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province, *Earth Planet. Sci. Lett.* **50**: 11-30.

Wyllie, P. J. (1981) Plate tectonics and magma genesis, *Geol. Rundsch.* **70**: 128-153.

الباب السادس

جيوكيمياء الصخور الرسوبية

- التجويـــــــة

*التجوية الفيزيقية *التجوية الكيميائية *البكتيريا ودورها فـــى عملية التجوية *نواتج التجوية الكيميائية

- نواتج الترسيب

*الصخور الرملية *المعادن الطينية *صخور الطفلة

- التربة

- رسوبيات الكربونات

- الترسبات الملحة

الصخور الرسوبية هى نواتج التجوية المتماسكة لصخور سابقة التكوين، سواء كانت هذه الصخور نارية، أو متحولة، أو رسوبية. وعمليات التجوية هى نوع من التحطيم الكيميائى والفيزيقى الناتج عن التأثير المزدوج والمباشر للغلاف الجوى والغلاف المائى على مكونات القشرة الأرضية. وهناك نوعان رئيسان من أنواع التجوية هما:

1) التجوية الفيزيقية
2) التجوية الكيميائية

التجوية

أولاً: التجوية الفيزيقية

التجوية الفيزيقية (الميكانيكية) هى عمليات التكسير والتفتيت الميكانيكى الذى تتعرض له مواد القشرة الأرضية وغير المصحوب بأية تفاعلات كيميائية للمكونات. يظهر تأثير مثل هذه العمليات بشكل واضح فى المناطق الجافة النادرة الأمطار، أو فى المناطق الشديدة البرودة كالمناطق القطبية، حيث يكاد ينعدم أى تأثير كيميائى على المكونات الصخرية. أما فى المناطق التى تنشط فيها عمليات التجوية الكيميائية، فإن التجوية الميكانيكية وما ينتج عنها من تكسير وتشقق للصخور تساعد كثيرا فى تعميق تأثير التجوية الكيميائية على المكونات الصخرية.

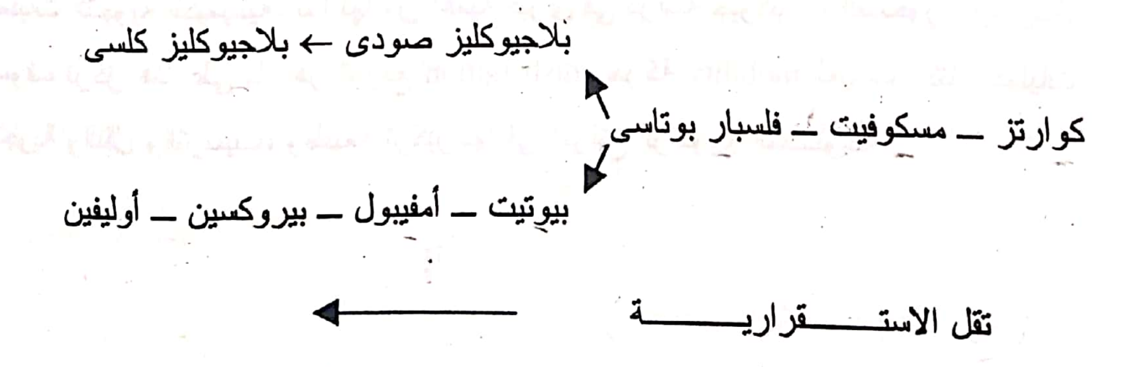
نكتفى هنا بهذه النبذة المختصرة عن التجوية الفيزيقية، ونعرض بشىء من التفصيل لعمليات التجوية الكيميائية، لما لها من أهمية كبرى فى دراسة جيوكيمياء الصخور الرسوبية. وسوف نركز هنا على ظواهر توزيع distribution وحركة mobility العناصر أثناء عمليات التجوية والنقل والترسيب، وطبيعة تركيزاتها فى النواتج الرسوبية المتنوعة.

ثانيًا: التجوية الكيميائيـــــــــــة

التجوية الكيميائية هى محصلة تلك التفاعلات الكيميائية التى تتم بين مكونات الصخور ومكونات الماء والهواء على سطح القشرة الأرضية أو بالقرب منها.

الكثير من المعادن السليكاتية والكبريتيدية وغيرها من المعادن التى تصل إلــى حالــة مـن الاستــقرار فى بيئات نشأتها فى باطن الأرض تصبح غير مستقرة عندما تــنتقل إلى ســطح القشرة الأرضية. يرجع سبب ذلك إلى تغير الظروف الكيميائية والفيزيقية السائدة على السطح عن تلك التى تكونت فى ظروفها هذه المعادن. فتكوُّن أى مركب كيميائى فى أية بيئـــة مــن البيئات يعنى الوصول إلى حالة اتزان بين المركب وجميع المعـــالم parameters الكيميائيــة والفيزيقية السائدة فى هذه البيئة كما سبق أن أوضحنا فى الباب الثالث. وعندما تــتغير هــذه المعالم، بسبب انتقال هذا المركب إلى بيئة أخرى مثلا، يحدث اختلال لحالــة الاتــزان بيــن مكونات هذا المركب، وتبدأ فى الدخول فى تفاعلات كيميائية مع البيئة الجديدة لتصــل مــن خلالها إلى حالة اتزان كيميائى وفيزيقى جديد مع البيئة الجديدة، وتبدأ العناصر التى ارتبطـت بروابط كيميائية فى البيئة الأولى فى التحرر من تلك الروابط والخضوع لمعايير توزيع جديدة تختلف عن معايير التوزيع فى البيئة الأولى.

تختلف مكونات الصخور المعدنية من حيث مدى تأثرها بعمليات التجوية وذلك تبعــا لاختلاف ظروف تكونها. ولقد وجد جولديك (Goldich) عام 1938 أن ترتيب مقاومة المعادن المكونة للصخور النارية لعمليات التجوية هو عكس ترتيبها فى سلسلة بوين Bowen للتفاعل. وقد سميت سلسلة استقرارية المعادن أمام عمليات التجوية بسلسلة الاستقرار لجولديك وهــى كما يلى:



فتقل المقاومة فى المتوالية من اليمين إلى اليسار. ولا يعنى ترتيب المعادن هذا بالطبع إمكانية حدوث تفاعلٍ عكسيٍّ، كما هو الحال أثناء عملية التبلور، لأنه لا يحدث تفاعل بين مكونات هذه المعادن أثناء التجوية، وإنما يتحلل كل معدن بفعل التجوية الكيميائية، ويتجزأ إلى مكونات أقل تعقيدا. ويدل هذا التوافق بين سلسلتى بوين وجولديك على أن المعادن السليكاتية المكونة للصخور النارية التى تتكون فى المراحل النهائية لتبلور الصهير(كوارتز ومسكوفيت وفلسبار بوتاسى) أكثر استقراراً فى درجات الحرارة السائدة على سطح القشرة الأرضية من تلك التى تتكون فى مراحل التبلور المبكرة، وهذا متوقع لأن المعادن التى تتكون فى المراحل المتأخرة من مراحل تبلور الصهارة (فى درجة حرارة منخفضة نسبيا) وتمثل المعادن الأكثر ثباتا أو استقرارا فى درجات الحرارة المنخفضة وفى وجود الماء عن المعادن التى تتبلور فى المراحل المبكرة، ويعنى هذا أن عناصر الصخور فوق المافية والمافية (عناصر معادن الأوليفين والبيروكسين والأمفيبول والبلاجيوكليز الكلسي) أكثر تحررية (أكثر حركة) more mobile من عناصر الصخور الفلسية (عناصر معادن الفلسبارات القلوية والمايكا).

أهم تفاعلات التجوية الكيميائية هى التأين ionization، والتميؤ hydrolysis، والأكسدة oxidation، إضافة إلى التفاعلات العضوية organic reactions.



التأين هو أحد عمليات التجوية الكيميائية التى ينتج عنها إذابة بعض مكونات المعادن أو جميعها وتكونُ أيونات ذائبة فى الماء. تختلف درجة قبول المعادن للذوبان من معدن إلى آخر، وأكثرها قابلية للذوبان معدن الهاليت (ملح الطعام) وأقلها المعادن السليكاتية. ويلعب الأس الهيدروجينى (pH) للماء دورا هاما فى عمليات الإذابة. والأس الهيدروجينى هو اللوغاريتم السالب لتركيز أيونات الهيدروجين فى المحلول (الماء)، وتساوى قيمته للمياه النقية العذبة 7، أما مياه الأمطار فيساوى أسها الهيدروجينى بين 5 و 6 أى حمضية ضعيفة، وذلك لاحتوائها على ثانى أكسيد الكربون الذى يذوب بها من الغلاف الجوى. ينخفض الأس الهيدروجينى لمياه الأمطار فى المناطق الصناعية إلى ما دون 3.5، وذلك بسبب تلوث الجو

بالعديد من الغازات المتصاعدة من المصانع أو من البراكين في المناطق ذات النشاط البركانى.

ينتج عن ذوبان ثانى أكسيد الكربون فى الماء تكون حمض الكربونيك الذى يتسبب فى إذابة وغسل العديد من مكونات المعادن من العناصر. فيتأثر الكالسيوم مثلا إلى حد كبير بملامسته لمثل هذه المياه، ويذوب فيها وذلك تبعا لمعادلة التفاعل التالية:

$$H_2CO_3 + CaCO_3 \rightarrow 2\,(HCO_3)^- + Ca^{2+} \qquad (1-6)$$

تتساوى درجات ذوبانية المعادن الكربوناتية، مثل الكالسيت والأراجونيت والمغنسيت والدولوميت، ولو أن المغنسيت والدولوميت أبطأ ذوبانا من الأراجونيت والكالسيت. تتأثر المعادن السليكاتية كذلك بمثل هذه المياه، ويتعرض بعض مكوناتها لعمليات الغسل، وتتحول إلى الحالة الأيونية الذائبة فى الماء، كما يظهر ذلك من معادلة التفاعل التالية:

$$Mg_2SiO_4 + 4\,H_2O \rightarrow 2(Mg)^{2+} + 4(OH)^- + H_4SiO_4 \qquad (2-6)$$

التميؤ

التميؤ هو التفاعل الذى ينتج عنه حمض ضعيف مثل حمض السليسيك (H_4SiO_4) أو قاعدة ضعيفة مثل هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH). تحدث مثل هذه التفاعلات أثناء التجوية الكيميائية للمعادن السليكاتية وذلك كما يلى:

$$Mg_2SiO_4 + 4H_2O \rightarrow 2Mg^{2+} + H_4SiO_4 + 4OH^- \qquad (3-6)$$

كما يتضح لنا من المعادلة، تتعرض كاتيونات المغنسيوم لمعادن الأوليفين أثناء عمليات التجوية للإزالة فى شكل أيونات ذائبة فى الماء (عملية تأين). وتتكون أيونات الهيدروكسيل $(OH)^-$ المركبة إلى جانب حمض السليسيك الضعيف. يحدث نفس التفاعل لو تعرضت معادن الفلسبار لعمليات التجوية، فتزال كاتيونات الكالسيوم والصوديوم أو البوتاسيوم وتذوب فى الماء، وتحل أيونات الهيدروكسيل المركبة $(OH)^-$ محل الأكسجين فى وحدة الخلية وذلك تبعا للتفاعل التالى:

$$3NaAlSi_3O_8 + H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH) + K + 4SiO_2 + H_2O \qquad (4-6)$$

ألبيت   كاولنيت

ينتظم فى بنية الكاولنيت ستة من أيونات الهيدروكسيل حول الألومنيوم، وتحقق التناسق السداسى الذى يميل إليه الألومنيوم فى درجات الحرارة المنخفضة، فى حين يبقى السليكون فى تناسقه الرباعى.

فى بداية هذه العمليات يكون السليكون والألومنيوم مثله مثل الكاتيونات الأخرى فى الحالة شبه الأيونية، لكنهما سرعان ما يبدأ فى التجمع فى شكل غرويات تكون فى بداية تجمعها فى الحالة الغروية (غير متبلورة)، غير أنها تبدأ، بمرور الوقت واستمرار تجمعها، فى التبلور فى الشكل البلورى للمعادن الطينية.

الأكسدة

بالرغم من أهمية التأين والتميؤ فى التجوية الكيميائية للمعادن السليكاتية والكربوناتية، إلا أن عمليات الأكسدة تمثل أهم عمليات التجوية بالنسبة لجيوكيميائية الصخور الرسوبية.

أكثر مكونات الصخور من العناصر تأثرا بعمليات الأكسدة هى الحديد، والمنجنيز، والكبريت. كما أن هناك بعضا من العناصر الثانوية والنادرة التى تلعب عمليات الأكسدة دورا هاما فى آلية انتشارها، ومن أمثلتها عناصر اليورانيوم، الأنتيمون والفناديوم والكوبلت والنحاس.

تعتمد حركية (أو تحررية) العنصر فى أى حالة من حالات الأكسدة على مدى التغير الحاصل فى الطاقة، والذى يمكن أن يقود إلى إضافة أو إزالة إلكترونات إلى أو من الأغلفة الخارجية. وكمعيار لمثل هذا التغير فى الطاقة وضعت قيمة أطلق عليها "جهد الأكسدة والاختزال oxidation-reduction potential" وسوف نطلق عليها اختصارا "جهد الأكسدة". تأخذ جهود الأكسدة للتفاعلات قيما نسبية منسوبة إلى تفاعل الأكسدة الذى يتعرض له الهيدروجين فى درجة حرارة 25 °م و واحد ضغط جوى وذلك تبعا للمعادلة التالية:

$$H_2 = 2H^+ + 2e \quad (e = \text{إلكترون}) \qquad (5-6)$$

وقد تم الاتفاق على تـــثبيت جهد الأكسدة هذا عند "صفر فولت " (0.00 volt). وتمتـــد قيم جهود الأكسدة للعناصر الأخرى على جانبى هذه الـــقيمة (جدول 6–1). يرمز لجهود الأكسدة التى تحدث فى ظروف معيارية ثابتة (25 °م و واحد ضغط جوى) بالرمز "E" ، وبـــالرمز "Eh" للتفاعلات التى تحدث فى ظروف تحيد عن الظروف المعيارية.

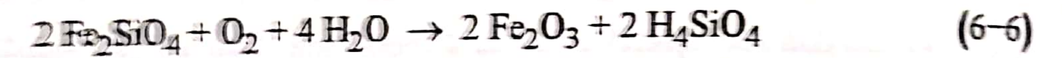
جدول 6–1 جهد الأكسدة لبعض التفاعلات المهمة جيوكيميائيا.

جهد الأكسدة بالفولت [E° (in volts)]	التفاعلات
1.84	$Co^{2+} = Co^{3+} + e$
1.75	$Ni^{2+} + 2 H_2O = NiO_2 + 4 H^+ + 2 e$
1.51	$Mn^{2+} = Mn^{3+} + e$
1.46	$Pb^2 + 2 H_2O = PbO_2 + 4 H^+ + 2 e$
1.23	$2 H_2O = O_2 + 4 H^+ + 4 e$
0.84	$(NH_4)^+ + 3 H_2O = (NO_3)^- + 10 H^+ + 8 e$
0.77	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$
0.49	$Ni(OH)_2 + 2(OH)^- = NiO_2 + 2 H_2O + 2 e$
0.40	$4 (OH)^- = O_2 + 2 H_2O + 4 e$
0.25	$PbO + 2(OH)^- = PbO_2 + H_2O + 2 e$
0.20	$Co(OH)_2 + (OH)^- = Co(OH)_3 + e$
0.14	$S^{2-} + 4 H_2O = (SO_4)^{2-} + 8 H^+ + 8 e$
0.00	$H_2 = 2 H^+ + 2 e$
0.12⁻	$NH_3 + 9 (OH)^- = (NO_3)^- + 6 H_2O + 8 e$
0.40⁻	$Mn(OH)_2 + (OH)^- = Mn(OH)_3 + e$
0.56⁻	$Fe(OH)_2 + (OH)^- = Fe(OH)_3 + e$

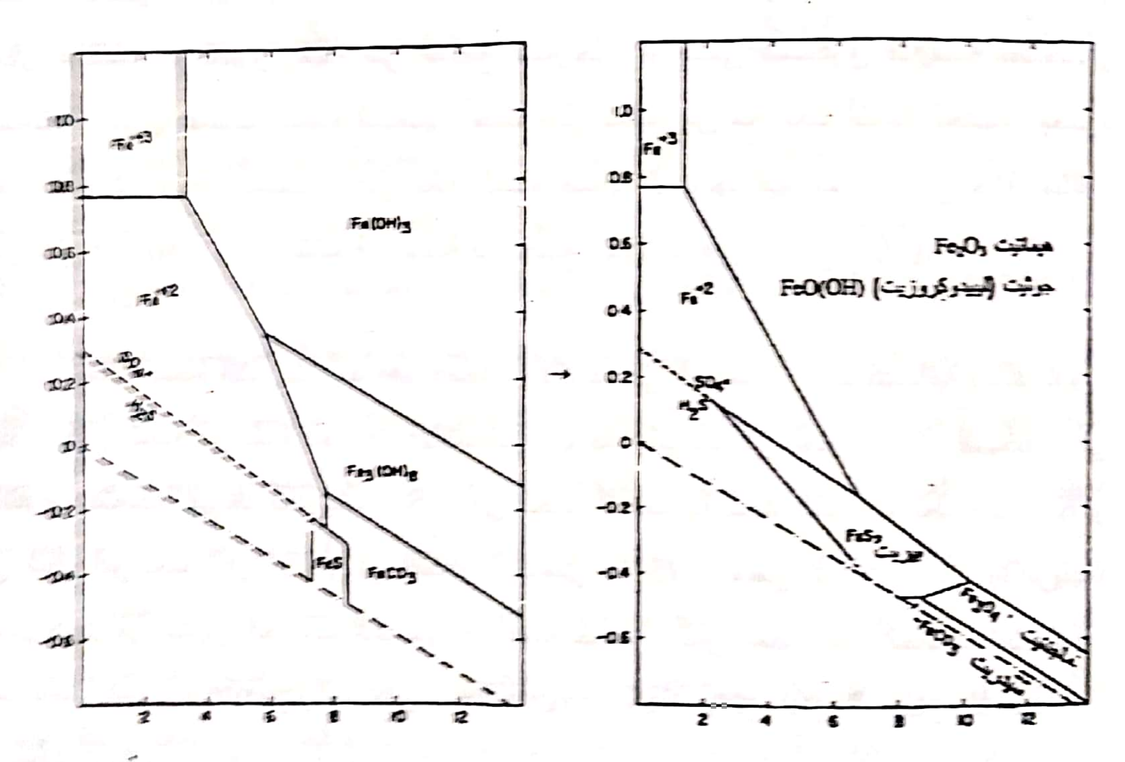
عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982)

تـــتأثر جهود الأكسدة جدا بالأس الهيدروجينى (pH)، ويشكل الاثـــنان أهم معـــايير البيئات الترسيبية، حيث يرسمان معا حدود استـــقرارية المعادن فى البيئات المختلفة. ويوضح شكل 6–1 هذه العلاقة لتـــفاعلات الحديد، أحد أكثر العناصر انتـــشارا فى الصخور وأكثرها

تأثرا بعمليات الأكسدة. يوجد الحديد فى الصخور النارية والمتحولة فى الشكل الثنائى التكافؤ (حديدوز) (Fe^{2+})، ويبقى على هذه الحالة طالما بقيت معادن هذه الصخور بعيدة عن تأثيرات التجوية الكيميائية. لكن، حالما تنتقل هذه الصخور إلى سطح الأرض التى تنشط به عوامل التجوية يبدأ الحديدوز فى التأكسد ويتحول بذلك إلى الحديد ثلاثى التكافؤ (الحديديك) (Fe^{3+})، الذى يوجد فى عدة أشكال من أهمها الهيماتيت (Fe_2O_3) ونوعان آخران شبيهان هما الجوثيت goethite والليبيدوكروسيت lepidocrocite $FeO(OH)$ وذلك تبعا للمعادلة التالية :



$$2\,Fe_2SiO_4 + O_2 + 4\,H_2O \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 2\,H_4SiO_4 \qquad (6\text{–}6)$$



شكل 6–1 أصناف الحديد الممكن تكونها فى ظروف مختلفة من الـ Eh و الـ pH .
بتصرف عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982)

من معادن الحديد التى تتأثر بسهولة بعمليات الأكسدة معادن السيدريت (كربونات الحديد) والتى ينتج عن تأكسدها أكاسيد الحديد (الهيماتيت) كما يلى:

$$2FeCO_3 + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 2H_2CO_3 \qquad (7\text{–}6)$$

يشبه المنجنيز الحديد في انتشاره وسلوكه عند تعرضه لعمليات التجوية والأكسدة، حيث يوجد فى المعادن الأولية كمركبات منجنوز (Mn^{2+}) كما فى معدن الرودونيت [$(Mn,Ca,Fe)SiO_3$]، كما يدخل فى تركيب المعادن الحديدومغنيسية السليكاتية بإحلاله محل الحديد فى نسيج هذه المعادن.

ولتصور مجرى تفاعلات معادن المنجنيز، ما علينا إلا أن نضع (Mn_2SiO_4) مكان (Fe_2SiO_4) أو ($MnCO_3$) (الرودوكروزيت) مكان السيدريت فى معادلات التفاعل 6-6 و 6-7، وينتج عن مثل هذه التفاعلات أكسيد المنجنيك (MnO_2) أو البيرولوزيت أو أحد تعدداته الشكلية، مثل البيرنسيت bernissite. توجد أكاسيد المنجنيك هذه كمكونات سوداء فى شكل غطاءات أو قشور رقيقة على السطح الخارجي، أو فى الشقوق الدقيقة للصخور المختلفة. تكون عمليات أكسدة المنجنيز أحيانا أكثر تعقيدا من مجريات أكسدة الحديد، ويعود سبب ذلك إلى وجود المنجنيز على حالة أكسدة إضافية لا يوجد فيها الحديد وهى حالة التكافؤ الرباعى (Mn^{4+})، ولكن النتيجة النهائية فى جميع الحالات هى الـ (MnO_2).

تمثل أكسدة الكبريت أحد أهم عمليات الأكسدة فى الدراسات الجيوكيميائية وذلك للدور البارز الذى تلعبه فى نشأة الخامات الاقتصادية. يوجد الكبريت فى الطبيعة، مثل المنجنيز، فى تكافؤات متعددة. فيوجد ككبريتيد S^{2-} أو فى الحالة العنصرية كخام الكبريت الطبيعى S أو فى شكل كبريتات $(SO_4)^{2-}$ أو فى التكافؤ السداسى (S^{6+}). ويحظى التكافؤ الثنائى (الكبريتيد) الذى يدخل فى تكوين الخامات الكبريتيدية بأهمية خاصة. أكثر معادن هذه الخامات انتشاراً هما معدنا البيريت pyrite والماركزيت marcasite FeS_2. يتأثر هذان المعدنان بكل سهولة بعمليات التجوية وينتج عن تفاعلهما كبريتات الحديدوز وذلك طبقا لمعادلة التفاعل التالية:

$$2\,FeS_2 + 7\,O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 \qquad (8\text{-}6)$$

تتعرض كبريتات الحديدوز الناتجة، وغير المستقرة، حال تكونها لعمليات الأكسدة، وينتج عن مثل هذا التفاعل هيدروكسيد الحديديك كما يلى:

$$4\,FeSO_4 + O_2 + 10\,H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)_3 + H_2SO_4 \qquad (9\text{-}6)$$

ثم يبدأ هيدروكسيد الحديديك المتكون فى التحول إلى جوثيت أو لبيدوكروسيت كما يلى:

$$4\,Fe(OH)_3 \rightarrow 4\,FeO(OH) + 4\,H_2O \qquad (10-6)$$

ويمكن تلخيص معادلات التفاعل الثلاث (6-8) و (6-9) و (6-10) فى المعادلة التالية:

$$4\,FeS_2 + 15\,O_2 + 10\,H_2O \rightarrow 4\,FeO(OH) + 8\,H_2SO_4 \qquad (11-6)$$

يقوم حمض الكبريتيك الناتج بالتفاعل مع مزيد من كبريتيدات الحديد كما يلى:

$$FeS_2 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S + S \qquad (12-6)$$

تفسر المعادلة 6-12 ظاهرة وجود الكبريت الطبيعى أحيانا حول بعض المحاجر، كما تفسر كذلك ارتفاع نسبة الـ H_2S حول مناجم الفحم ونفايات المناجم. قد تتفاعل كبريتات الحديدوز الناتجة فى المعادلة 6-12 تبعا للمعادلة 6-9، وينتج عن ذلك تكون المزيد من حمض الكبريتيك الذى يكون عاملا مساعدا لتجوية المزيد من المعادن الكبريتيدية الأخرى مثل كبريتيدات النحاس، الزنك، الزرنيخ والفضة، حيث يبدأ الأس الهيدروجينى (pH) للمياه فى المنطقة، نتيجة لتكون حمض الكبريتيك، فى الهبوط من 7 إلى 2.5، وتشتد بذلك حموضة المياه التى تبدأ فى مهاجمة المعادن الأخرى وخاصة الكبريتيدية منها، وينجم عن ذلك إذابة لمكوناتها المختلفة الرئيسة أو الثانوية، وتنتشر عناصر الـ Ag, Zn, Cu, Ni, Se, Co فى المنطقة المحيطة. وعلى نفس نمط معادلات التفاعلات (6-8)، (6-9)، (6-10) و (6-11)، تتم أكسدة العديد من المعادن الكبريتيدية الأخرى، مثل الكالكوبيريت ($CuFeS_2$) والبورنيت (Cu_5FeS_4). وتتأكسد الكبريتيدات البسيطة، التى لا تحتوى على الحديد مثل الإسفالريت (ZnS) والجالينا (PbS) مباشرة، أو تتعرض للذوبان بوساطة حمض الكربونيك.

يتضح لنا مما سبق أن أكسدة أى معدن كبريتيدى تقود إلى خفض شديد للأس الهيدروجينى للمحاليل، وتحويلها إلى محاليل أكثر حمضية وشراهة لمهاجمة المزيد من المعادن، وتكثيف لعمليات التجوية الكيميائية فى المنطقة. لا يقتصر عمل مثل هذه المحاليل

على مهاجمة المعادن الكبريتيدية فقط، بل يمتد تأثيرها إلى المكونات الأخرى للصخور وإزالة كل أثر للتجمعات المعدنية على السطح أو بالقرب منه؛ فلو كانت المنطقة تحتوى على صخور جيرية لتفاعل حمض الكبريتيك معها ونتج عن مثل هذا التفاعل الجبس تبعا لمعادلة التفاعل التالية:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 + 2\,H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + H_2CO_3 \qquad (13-6)$$

أو تتفاعل هذه المحاليل مع مكونات صخرية أخرى مثل الطين الألوميني aluminous clay وينتج عن التفاعل كبريتات الألومنيوم.

يعمل احتواء مياه الأمطار والمياه الجوفية على حمض الكربونيك أيضا إلى تفاعل هذه المياه مع الكبريت والمعادن الكبريتيدية عند ملامسته لها، ويقود ذلك إلى أكسدتها، وينتج عن هذا التفاعل تكون كربونات الرصاص (السيروسيت) (cerussite $PbCO_3$) غير القابلة للذوبان فى الماء، كما يتضح ذلك من خلال معادلة التفاعل التالية مع الجالينا:

$$PbS + H_2CO_3 + 2O_2 \rightarrow PbCO_3 + H_2SO_4 \qquad (14-6)$$

يتفاعل حمض الكبريتيك الناتج مع مزيد من الجالينا، وينتج عن هذا التفاعل كبريتات الرصاص (الأنجليزيت) (anglesite $PbSO_4$)، التى تترسب حال تكونها كطبقة رقيقة على الجالينا تحول دون استمرار التفاعل. يعطى لنا هذا المثال صورة عن الدور الذى يمكن أن تلعبه نواتج التجوية الكيميائية فى استمرارية أو الحد من ذوبان وتحرك بعض العناصر. فتكون كبريتات الرصاص على الجالينا يوقف من استمرار ذوبان الرصاص وتحركه، بخلاف ما يحدث مع كبريتيدات النحاس والزنك، التى ينتج عن تفاعلها كبريتات النحاس والزنك السريعة الذوبان فى الماء، والتى تساعد على التحرك المتواصل لهذه العناصر وانتشارها فى المناطق المجاورة لمناطق تمعدنها.

البكتيريا ودورها فى عمليات التجوية

تلعب العضويات الدقيقة دورا مميزا فى الدورة الجيوكيميائية للعديد من العناصر. فهناك مجموعة من البكتيريا التى يطلق عليها اسم فيروباسيلوس ferrobacillus لديها القدرة على أكسدة الحديدوز، فى حين تقوم أنواع أخرى تعرف تحت اسم تيوباسيلوس tiobacillus بأكسدة الكبريتيدات، وتعمل أنواع أخرى على اختزال المركبات الكبريتية غير العضوية إلى كبريتات. وتعيش معظم أنواع البكتيريا هذه فى بيئات مائية يتراوح أسها الهيدروجينى بين 2–3. وعندما تقوم هذه الأنواع من البكتريا بملامسة مركبات من كبريتيدات الحديد، مثل البيريت والكالكوبيريت، فإنها تتفاعل معها وينتج عن هذا التفاعل حمض الكبريتيك ويذوب الحديد والنحاس فى الماء.

وقد تمت الاستفادة من هذه الظاهرة فى تنقية واستخلاص الخامات من نفايات المناجم فنجد، مثلا أن تقريبا 10% من إنتاج الولايات المتحدة الأمريكية من النحاس يتم الحصول عليه من غسل نفايات المناجم بمحاليل مائية مذاب فيها بكتيريا قادرة على إذابة كبريتيدات النحاس. وهناك أنواع أخرى من البكتيريا قادرة على أكسدة المنجنيز ثنائى التكافؤ (Mn^{2+}) إلى الشكل الرباعى التكافؤ (Mn^{4+})، وينتج عن ذلك أكسيد المنجنيز الأمر الذى ساعد فى الفصل بين الحديد والمنجنيز فى الطبيعة.

هناك الكثير من المعلومات عن البكتيريا، ونشاطاتها فى عمليات التجوية الكيميائية، ودورها فى تكون الخامات وتحللها. لمزيد من الفائدة حول هذا الموضوع على القارئ مراجعة: بارك وماكديرميد (Park and MacDiarmid 1975)، وكراوسكوف Krauskopf (1979)، و ترودينجر وآخرين (Trudinger et al. 1972).

نواتج التجوية الكيميائية

يمكن تمثيل نواتج التجوية الكيميائية فى مجاميع المواد الأربع التالية:

1- مكونات ذائبة تزال بعوامل التجوية.

2- معادن أولية متخلفة لم تتأثر بعمليات التجوية.

3- معادن جديدة متكونة أثناء تفاعلات التجوية.

4- مركبات عضوية ناتجة عن تحلل المواد العضوية.

ويوضح جدول 6-2 مكونات هذه المجاميع من المواد.

جدول 6-2 تصنيف للمواد الناتجة عن عمليات التجوية الكيميائية.

مواد ذائبة	(Na^+)، (Ca^{2+})، (K^+)، (Mg^{2+})، H_4SiO_4، $[(HCO_3)^-]$، $[(SO_4)^{-2}]$، (Cl^-).
معادن أولية متخلفة	كوارتز، زركون، ماجنتيت، إلمنيت، روتيل، جارنت، سفين، ثوريت، تورمالين، مونازيت.
معادن جديدة	كاولنيت، ، إلّيت، كلوريت، جوثيت، هيماتيت، جبسيت، بوهميت، دياسبور، سليكا غير متبلورة، بيرولوزيت.
مركبات عضوية	أحماض عضوية، أحماض دبالية (Humic acids).

من أجل التعرف على مجريات تفاعلات التجوية الكيميائية ووضع معايير لها، أُجرِيَ العديد من الدراسات. وأخذ هذه الدراسات ما قام به بونزينبرج وكليمنسي (Bunsenberg and Clemency 1976)، لتفسير مراحل ذوبانية الفلسبارات ومراقبة مجرياتها على مدى فترة طويلة من الوقت وفي درجة حرارة 25 °م وواحد ضغط جوي. أشارت نتائج هذه الدراسة إلى أن تحرر كاتيونات معادن الفلسبار مثل الـ Ca^{2+}, Na^+, K^+ وانتقالها إلى الحالة الأيونية الذائبة في الماء، وظهور النواتج النهائية الجديدة لعمليات التجوية يتم على أربع مراحل كما يلي:

1- المرحلة الأولى

وهي المرحلة التي تلي اللحظة الأولى من التفاعل ويتم أثناءها حدوث تبادل بين كاتيونات السطح وهيدروجين الماء.

2- المرحلة الثانية

ويتم فيها غسل مكثف للكاتيونات، وتكون هذه العلمية مصحوبة بإنتاج لحمض السليسيك (معادلة رقم 6-4).

3- المرحلة الثالثة

وفيها تتكون طبقة من المعادن الطينية الصفائحية على السطح الخارجى لمعادن الفلسبار تشبه فى تركيبها تركيب الكاولنيت أو الإلّيت. ويستمر فى هذه المرحلة تحرر الكاتيونات وتكوّن حمض السليسيك ولكن بدرجة أقل من المرحلة الثانية، حيث تقف المعادن الطينية المتراكمة على السطح الخارجى لمعدن الفلسبار عائقا أمام استمرار نشاط انتشار أيونات الهيدروجين وتحرر الكاتيونات ووصولها إلى المحاليل، وتستمر هذه المرحلة حوالى تسعة عشر يوما.

4- المرحلة الرابعة

وفيها تبدأ تسود حالة من الاتزان بسبب وصول مواد الغطاء الخارجى (المعادن الطينية) إلى تركيب ثابت. ويستمر هنا انتشار المواد المتبادلة ولكن بدرجة ضئيلة جدًا أقل مما كان عليه الحال فى المرحلة الثالثة.

من ناحية أخرى أكد برنر (Berner 1971)، على أهمية تدفق الماء كعامل منظم لعمليات التجوية. وأشار إلى أنه فى حالات التدفق المتوسط للماء يتحول الألبيت إلى كاولنيت كما هو مبين فى معادلة 6-4. أما فى حالة التدفق العالى، فإنه تتم إزالة سريعة لحمض السليسيك الأمر الذى يقود إلى تكون الجبسيت Gibbsite $[Al(OH)_3]$ بدلا من الكاولنيت كما يلى:

$$NaAlSi_3O_8 + H_2CO_3 + 7H_2O \rightarrow Na^+ + 3\ H_4SiO_4 + Al(OH)_3 \qquad (15-6)$$

أما فى حالة التدفق البطئ، فإن عملية إزالة المواد المغسولة يكون بطيئا، وغير كامل، ويتكون المونتموريلونيت Montmorillonite فى وجود المغنسيوم كما يلى:

$$4\ NaAlSi_3O_8 + Mg^{2+} + 4\ H_2O \rightarrow 2\ Na^+ + H_4SiO^4 + Na_{0.5}Al_{1.5}Mg_{0.5}Si_4O_{10}.(OH)_2 \qquad (16-6)$$

مونتموريلونيت

توضح المعادلتان 6-15 و 6-16 أمثلة لدور طبوغرافية المنطقة ومعدل سقوط الأمطار فى التحكم فى نواتج التجوية، فينتج عن تجوية معادن الفلسبار فى المناطق شديدة الأمطار وذات

الطبوغرافية العالية– بسبب معدل التصريف العالى للماء المناسب من خلال الصخور والتربة– معادن البوكسيت مثل الجبسيت، فى حين يتكون المونتموريلونيت فى المناطق قليلة الأمطار والمتميزة بطبوغرافية منخفضة، وبالتالى معدل تصريف بطئ للماء. أما بالنسبة للبيئات الوسط بين البيئتين السابقتين، فإن الناتج السائد لعمليات التجوية الكيميائية لمعادن الفلسبار هو الكاولنيت. ويعتبر الكاولنيت أكثر نواتج تجوية الفلسبارات انتشاراً. هذا ويلاحظ أن الأنواع الثلاثة من المعادن (الكاولنيت، الإلّيت والجبسيت) تنتج من نوع واحد من الصخور فى مناطق متفرقة تختلف عن بعضها البعض فى معدلات هطول الأمطار السنوية، إضافة إلى العامل الآخر المهم وهو معدل تصريف الماء.

أما عن دور طبيعة التركيب المعدنى للصخور والتركيب الكيميائى لمحاليل التجوية أشار برنر (Berner 1971)، إلى أن لهذه العوامل دوراً هامًّا فى تحديد طبيعة المعادن الطينية الممكن تكونها. فتميل معادن الفلسبار، كما أشرنا، إلى التحول إلى كاولنيت فى حين يوفر وجود المعادن الحديدومغنسية المغنسيوم الذى يقود إلى تكون المونتموريلونيت، ويتحلل كل من البيوتيت والمسكوفيت بفعل عوامل التجوية إلى إلّيت.

وبالنسبة لمحاليل التجوية، فإن للأس الهيدروجينى دوراً بارزًا فى مسار عمليات التجوية، فتزداد شدة التجوية إذا كان مصدر المحاليل مناطق غنية بالمواد العضوية، أو الخامات الكبريتيدية التى ينتج عن تحللها انخفاض متزايد للأس الهيدروجينى، وبالتالى ازدياد عمق تأثير هذه المحاليل على مكونات الصخور.

من نواتج التجوية التى لا تقل أهمية عن المعادن الطينية أكاسيد الحديد (الهيماتيت) وهيدروكسيداته (جوثيت، ولبيدوكروسيت) وذلك لوفرتها وسهولة التعرف عليها. تتكون مثل هذه الأكاسيد والهيدروكسيدات من التجوية الكيميائية للمعادن الحديدومغنسية، وتترسب على السطح الخارجى لهذه الصخور، وبشكل خاص فوق مواقع خامات الركاز التى تحتوى على كبريتيدات الحديد (البيريت، الماركزيت والبيروتيت)، وكبريتيدات الحديد والنحاس (الكالكوبيريت) أو كربوناته (السيدريت و الأنكريت). وتعرف تجمعات أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد هذه بالجوسان gossan. ويعتمد التركيب الكيميائى والمعدنى لترسبات الجوسان على درجة الأكسدة، والغسل، ونوعية وكمية المعادن الموجودة أصلا أسفل منها. فلو احتوت خامات الركاز على خامات للنحاس لنتج عن التجوية الملاكيت malachite

$Cu_2CO_3(OH)_2$ أو الأزوريت azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ إلى جانب النحاس الأصلى Cu الذى يتكون نتيجة لاختزال النحاس إلى الحالة العنصرية، أو تتكون الكريزوكولا chrysocolla $CuSiO_3.2H_2O$. وفى حالة وجود خامات للزنك فى المنطقة، يظهر فى تجمعات الجوسان ـ إلى جانب المعادن المذكورة أعلاه ـ معادن السميثُونيت smithsonite $ZnCO_3$ أو الهيمورفيت hemimorphite $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2.H_2O$ ولو وجد الرصاص لظهر الأنجليزيت anglesite $PbSO_4$ والسيروسيت cerussite $PbCO_3$.

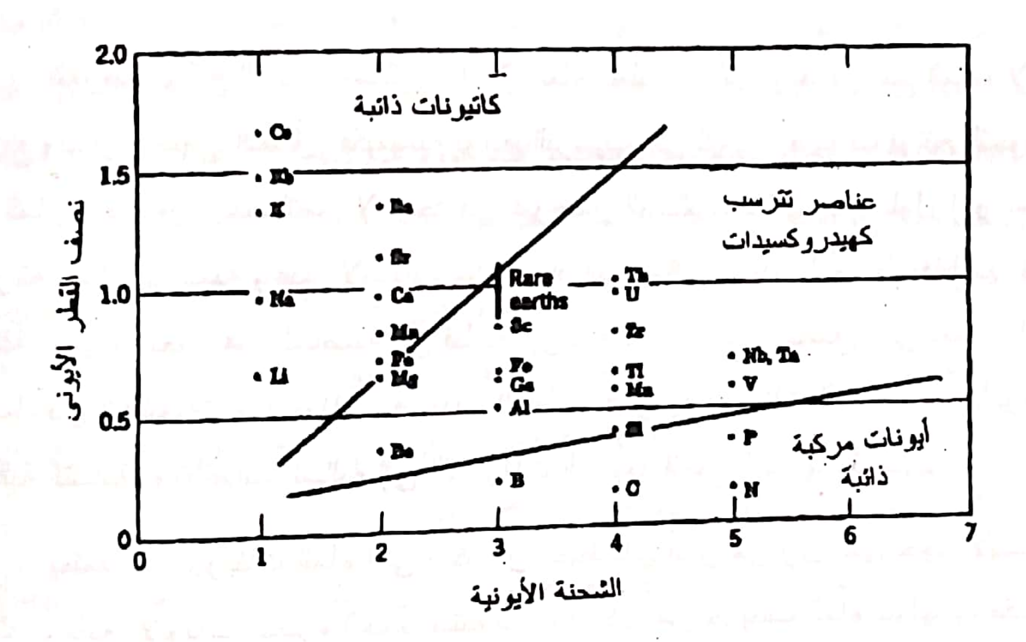
نواتج الترسيب

تتعرض نواتج التجوية المذكورة أعلاه أثناء عمليات النقل، وتفاعلها مع الماء، لإعادة توزيع وتمايز واسعى النطاق. فكيميائية نواتج الترسيب هى كيمياء تفاعلات نواتج التجوية مع الماء الذى ينفرد بخصائص لا توجد فى غيره من المحاليل. فلا يوجد محلول آخر يمكن مقارنته بالماء فى كمية وعدد الأصناف من المواد التى يمكن أن يذيبها أو الاحتفاظ بها فى الحالة الذائبة. وتعود هذه الخاصية إلى قطبية جزيئاته (انظر الباب التاسع) التى تعمل على الفصل بين الكاتيونات والأنيونات، فتنجذب الأقطاب الموجبة لجزيئات الماء إلى الأنيونات السالبة الشحنة، والأقطاب السالبة إلى الكاتيونات الموجبة فتمنع اتصالها وترسيبها.

يعتمد عدد جزيئات الماء التى يمكن أن تحيط بأى أيون مركزى على حجم الأيون، حيث تستطيع الأيونات الكبيرة الحجم استيعاب عدد أكبر من جزيئات الماء حولها والعكس. من ناحية أخرى، نجد أن درجة التميؤ لا تعتمد فقط على حجم الأيونات، ولكن كذلك على كثافة الشحنة الكهربية على السطح الخارجى للكاتيون. فكثافة عالية للشحنات تعنى قوة جذب أكبر لجزيئات الماء. فنجد مثلا أن عنصراً مثل الليثيوم Li، والذى يساوى نصف قطره 0.74 أنجستروم، يعمل على جذب عدد أكبر من جزيئات الماء حوله عن السيزيوم Cs، الذى يكبره فى الحجم (نصف القطر = 1.96 أنجستروم) ويساويه فى التكافؤ. من ذلك، يتضح لنا أن كثافة الشحنات على السطح الخارجى تتناسب طرديا مع الشحنة (التكافؤ) (Z) وعكسيا مع نصف القطر (r). وتساوى القيمة Z/r جهد التأين للعنصر المعنى. من ذلك، يتضح لنا

مدى أهمية جهد التأين فى تحديد سلوك العناصر (الأيونات) فى وجود الماء وتحديد مكانها من الترسيب أثناء تكون الصخور الرسوبية.

يلاحظ أنه عند توقيع العناصر على رسم بيانى (شكل 6-2)، يمثل محوره الرأسى أنصاف الأقطار والأفقى الشحنة، أن العناصر يمكن تقسيمها تبعا لجهد تأينها إلى ثلاث مجاميع تتشابه كل مجموعة منها فى سلوكها الجيوكيميائى فى وجود الماء. فتترسب العناصر ذات جهد التأين المتوسط بالتميؤ كهيدروكسيدات، فى حين تبقى العناصر ذات جهد التأين المنخفض مثل الصوديوم والكالسيوم والمغنسيوم ذائبة فى الماء حتى تصل إلى أحواض الترسيب الكبيرة، وتميل العناصر ذات جهد التأين العالى إلى تكوين أيونات مركبة ذائبة فى الماء.



شكل 6-2 الفصل الجيوكيميائى لبعض العناصر الهامة على أساس جهدها الأيونى وشحناتها الأيونية.
عن: ماسون ومور (Mason & Moore, 1982)

كمثال على أهمية جهد التأين فى سلوك بعض العناصر فى وجود الماء وتحديد مكانها أثناء عمليات الترسيب، نستعرض هنا تصرف كل من الألومنيوم (Z/r= 5.9) والحديدوز (Z/r=2.7). فيترسب الألومنيوم، ذو جهد التأين الأعلى، مباشرة وبسرعة كبيرة بعد عمليات التجوية الكيميائية كجبسيت ($AlOH_3$)، فى حين يذوب الحديدوز فى الماء ويبقى ذائبا به حتى يتأكسد إلى الحديديك (Z/r=4.7) فيبدأ ترسبه كهيدروكسيد الحديد [FeO(OH)].

وتبعا لذلك يتم ترسيب نواتج التجوية هذه وتجمدها إلى صخور رسوبية حسب الترتيب التالى:

1) تتجمع المعادن الأصلية التى لم تتأثر، بسبب مقاومتها العالية، بعمليات التجوية مع بعضها البعض مكونة الصخور الرملية، ومن أهم هذه النواتج الكوارتز.

2) تظل سليكات الألومنيوم الناتجة عن التحطيم الكيميائى لمعادن الفلسبار المختلفة، والتى تكون فى بداية مراحل التجوية عالقة فى الماء كغرويات، ثم تبدأ تترسب مكونة الطمى المتكون أساسا من المعادن الطينية.

3) بعد ترسب المعادن الطينية مباشرة يبدأ ترسب الحديد على هيئة أكاسيد وهيدروكسيدات مكونا أحيانا تجمعات خامات الحديد.

4) يترسب الكالسيوم الذائب فى الماء ككربونات كالسيوم، إما بمساعدة النشاط العضوى أو بغيره، مكونا الصخور الجيرية، التى تتحول عند تعرضها لعمليات تحول جزئى أو كلى إلى رخام marble، أو يتكون الدولوميت لو احتوت المحاليل الحاملة لنواتج التجوية على نسب عالية من المغنسيوم، الذى يتم ترسيبه فى هذه الحالة سويا مع الكالسيت.

5) تتجمع بقية العناصر مثل الصوديوم، وجزء من البوتاسيوم، وما تبقى من الكالسيوم والمغنسيوم فى أحواض الترسيب بالبحار والمحيطات، ويتم ترسيبها فيما بعد عند تعرض مياه البحر لعمليات البخر مكونة التجمعات الملحة، أو ما يسمى بالمتبخرات evaporites، وأكثر هذه الأملاح تكونا هى أملاح الصوديوم (الهاليت).

هذا هو مجرى الترسيب بالنسبة للعناصر الرئيسة والذى يمكن تلخيصه فيما يلى:

تتركز السليكا فى رسوبيات المتبقيات الأصلية، والألومنيوم فى المعادن الطينية، والحديد والمنجنيز فى الأكاسيد والكالسيوم، إضافة إلى بعض المغنسيوم فى الكربونات ويبقى الجزء الأكبر من الصوديوم ذائبًا فى الماء ويتجمع فى البحار والمحيطات، أما البوتاسيوم فإن جزءاً كبيرًا منه يُمتز بوساطة المعادن الطينية، خصوصا معدن المونتموريلونيت والجلوكونيت

Glauconite. يضاف إلى هذه المجموعة الرسوبيات المختزلة، التى تشمل الفحم والزيت، وكذلك ترسبات الخامات الكبريتيدية، وترسبات الكبريت.

الصخور الرملية

تتكون الصخور الرملية أساسا من نواتج التجوية التى استطاعت، لسبب أو لآخر، أن تنجو من تأثيرات التجوية الكيميائية، ومن أهمها الكوارتز، أكثر معادن الصخور النارية مقاومة لعمليات التجوية الكيميائية، إلى جانب بعض الفلسبارات المتبقية. قد تحتوى الصخور الرملية كذلك على معدن أو أكثر من نواتج التجوية المستحدثة ومن أهمها المعادن الطينية. كما قد تحتوى، إلى جانب المعادن الرئيسية هذه، على بعض المعادن الثانوية الأخرى التى تتميز بمقاومتها لعوامل التجوية الكيميائية، مثل الزركون والماجنتيت، والإلمنيت، والمونازيت، والروتيل، والكاسيتريت، وبنسب أقل الذهب، والبلاتين.

يختلف التركيب الكيميائى للصخور الرملية (جدول 6-3) تبعا لاختلاف مكوناتها المعدنية. فقد تصل نسبة أكسيد السليكون فى الأنواع التى تتكون أساسا من كوارتز والمعروفة بالأرثوكوارتزيت orthoquartzite إلى أكثر من 99% ، فى حين تنخفض هذه النسبة بعض الشىء فى الأنواع التى تحتوى إلى جانب الكوارتز على كسرات من الفلسبار، وترتفع مقابل ذلك نسب أكاسيد كل من الألومنيوم والكالسيوم والصوديوم والبوتاسيوم. ويطلق على هذا النوع من الصخور الرملية "أركوز" arcose. وتُظهر الصخور الرملية التى تحتوى على معادن طينية كمادة لاحمة، والمعروفة بالجريواكى graywacke، ارتفاعا ملحوظا فى نسب أكاسيد كل من الألومنيوم والحديد والمغنسيوم إلى جانب أكاسيد الكالسيوم والصوديوم والبوتاسيوم. هناك أنواع أخرى متفرعة من الجريواكى تكون المادة اللاحمة فيها مواد كربوناتية (كالسيت). يُظهر هذا النوع ارتفاعا ملحوظا فى نسب كل من الكالسيوم وثانى أكسيد الكربون إلى جانب الأكاسيد الأخرى المذكورة أعلاه. يعود مصدر الأكاسيد الثانوية الأخرى مثل (TiO_2, P_2O_5, MnO)، والمبينة فى الجدول المشار إليه، إلى معادن مثل الروتيل، الزركون، المونازيت، الإلمنيت، الإسفين والأباتيت أو التورمالين.

مما سبق، يتضح لنا أن الاختلافات فى التركيب الكيميائى لا يمكن تفسير أسبابها إلا بمساعدة الدراسات البتروجرافية التى يجب أن تسير فى خط مواز للدراسات الكيميائية، وذلك للتأكد من نوعية المعادن المتسببة فى حدوث هذه الاختلافات وتحديد ما إذا كانت هذه المعادن من المتبقيات، أى التى اجتازت عمليات التجوية الكيميائية ولم تتأثر بها، أو أنها من المعادن الناشئة عن عمليات التجوية، التى تتواجد فى معظم الحالات كمادة لاحمة. فأغلب أكاسيد العناصر المبينة بالجدول (6-3) يمكن أن يكون مصدرها كلا النوعين من المعادن، وفقط عن طريق الدراسات الميكروسكوبية يمكن تحديد أيهم الموجود بالفعل.

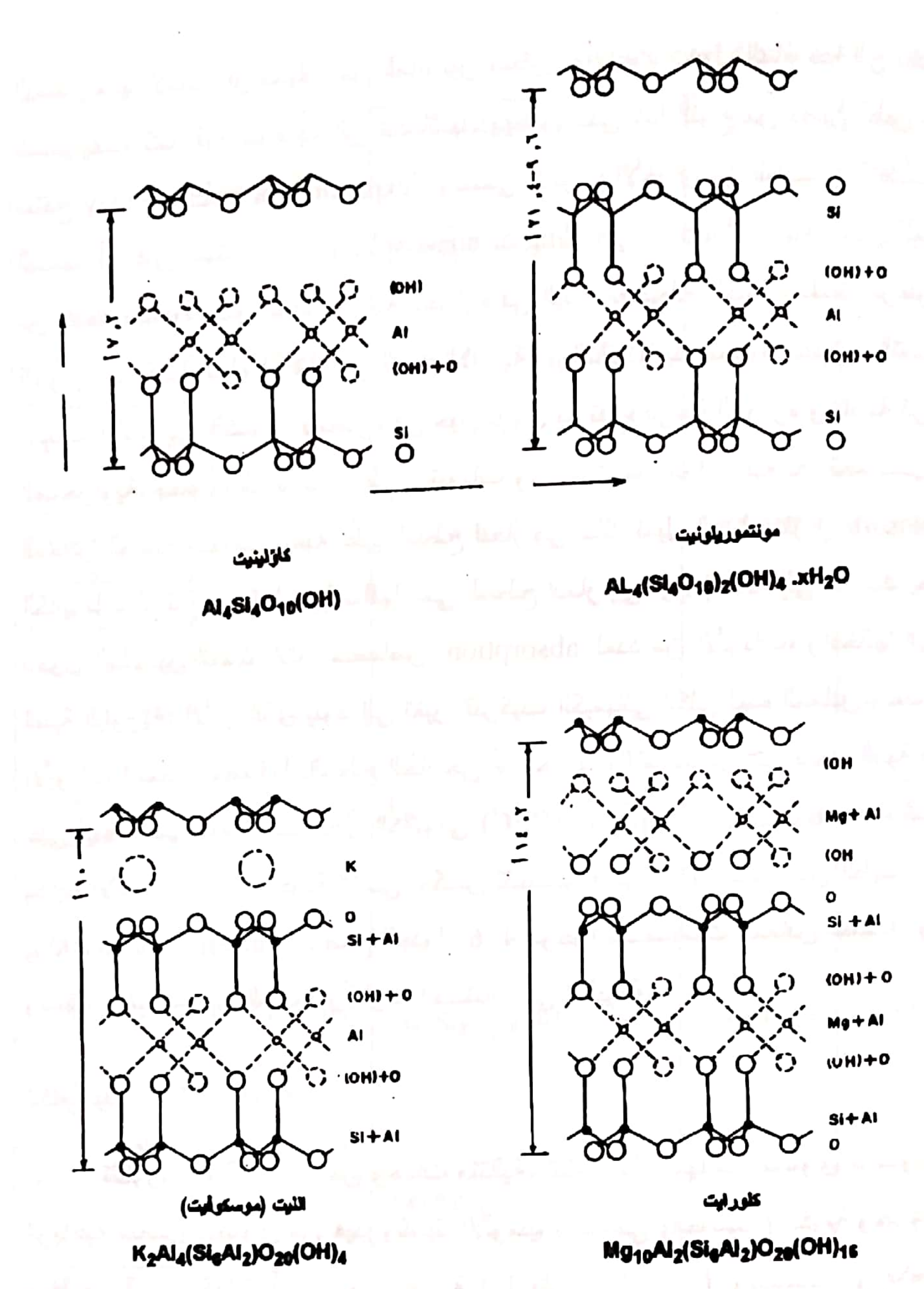
المعادن الطينية

المعادن الطينية هى أحد أهم نواتج التجوية الكيميائية لمعادن سليكات الألومنيوم. أكثر هذه المعادن انتشاراً هى الكاولنيت، المونتموريلونيت، الإلَّيت والكلوريت إلى جانب أنواع أخرى متعددة أقل انتشاراً.

كانت المعادن الطينية، ولازالت، موضوع أبحاث متنوعة، خاصة فى السنوات الأخيرة، وذلك لما تتميز به من خصائص كيميائية متميزة. وأفضل وصف كيميائى لهذه المعادن هو أنها سليكات ألومنيوم متميئة ذات نسيج صفائحى، يتكون من وحدات مركبة من نوعين من المستويات المتعاقبة فوق بعضها البعض فى مستوى عمودى على مستوى الصفائح، أى فى اتجاه المحور الرأسى. يتكون أحد هذه المستويات من رباعيات السليكا silica tetrahedra التى يقتسم كل واحد منها ثلاثا من أكسيجيناته مع الأشكال الرباعية المجاورة بحيث تصبح النسبة Si:O = 2:5. فى حين يتكون المستوى الأخير من ثمانيات الألومنيوم aluminum octahedra (الجبسيت) التى تتكون من أيونات من الأكسجين والهيدروكسيل تحيط بأيونات الألومنيوم أو المغنسيوم فى تناسق سداسى مكونة شكل ثمانى تتصل المستويات بعضها ببعض مكونة المعادن الطينية (شكل 6-3).

جدول 6–3 التركيب الكيميائى للصخور الرسوبية

	أرثو– كوارتزيت 1	أركوز 2	جرايواكى 3	جرايواكى فرعية 4	طفل سليكاتى 5	طفل بوتاسى 6	طفل جيرى 7	جير ليثوجرافى 8	جير حفريتى 9	جير بطروخى 10	دولوميت 11
SiO_2	99.54	72.21	68.84	65.00	84.14	56.29	25.05	1.15	00.29	00.75	3.24
TiO_2	00.03	00.22	00.25	–	00.22	00.64	–	–	–	00.03	–
Al_2O_3	00.35	10.69	14.54	9.57	5.79	19.22	8.28	00.45	00.26	00.25	00.17
Fe_2O_3	–	00.80	00.62	1.59	1.21	4.39	0.27	–	00.11	00.64	00.17
FeO	–	00.72	2.47	1.08	–		2.41	00.26	–	–	00.06
MnO	–	00.22	–	–	–	–	4.11	–	00.01	–	–
MgO	00.06	1.47	1.49	00.40	00.41	1.65	2.61	00.56	00.70	2.14	20.84
CaO	00.19	3.85	2.23	10.10	00.31	00.09	27.87	53.80	55.53	55.30	29.58
Na_2O	–	2.30	3.88	2.14	00.99	00.19	–	00.07	00.07	00.01	–
K_2O	–	3.32	2.68	1.43	00.50	10.85	–	–	00.02	00.04	–
P_2O_5	–	00.10	00.15	–	–	–	00.08	–	00.05	–	–
$[H_2O^+$	00.25	1.46	1.60	00.82	5.56	2.04	2.86	00.69	–	00.50	00.30
$[H_2O]^-$	–	00.08	00.35	00.23	–	3.54	1.44	00.23	–	–	–
CO_2	–	2.66	00.14	6.90	–	–	24.20	42.69	43.42	43.54	45.54
SO_3	–	–	–	–	–	–	–	–	00.15	–	–
المجموع	100.51	100.1	99.93	99.54	100.03	99.12	99.81	99.90	100.61	100.20	99.90



شكل 6-3 رسم توضيحي لبنائيات المعادن الطينية. عن: جريم (Grim 1968).

تختلف المعادن الطينية عن بعضها البعض تبعا لعدد المستويات الرباعية والثمانية المتصلة ببعضها البعض وطريقة اتصالها بعضها ببعض، وتبعا لذلك جرى تصنيف المعادن الطينية إلى ثلاث مجموعات. تختلف المعادن الطينية كذلك عن بعضها البعض تبعا لميول

البعض منها لامتـزاز كميات من الماء بين مستوياتها. يقود دخول الماء هذا إلى تمدد هـذه المستويات، كما يقود خروجه إلى انكماشها. ويطلق على هذا النوع من الطين "طين متمدد أو منتفخ expanding or swelling clay". وتسمى الأنواع الأخرى من الطين "الطين غير المتمدد أو غير المنتفخ non –expanding or non-swelling clay". يرتبط دخول الماء هـذا من عدمه بضغط بخار الماء ودرجة الحرارة فى البيئة المحيطة. فكلما إرتفعت الرطوبة فـى الجوّ زادت كمية الماء الداخلة فى البنية البلورية، وبالتالى يزيد التمدد. فـيزيد التمـدد فـى البيئات الاستوائية الكثيرة الأمطار، فى حين يزول بارتفاع درجة الحرارة وخاصة فى البيئات الصحراوية. يحتوى الماء عادة على كاتيونات وجزيئات من مواد ذائبة به. تحمـل معظـم المعادن الطينية شحنات سالبة على السطح الخارجى لذلك تميل إلى امـتزاز adsorb بعـض الكاتيونات الذائبة فى الماء وإلصاقها على السطح الخارجى لها. إضافة إلى ذلـك يصـاحب دخول الماء بين المستويات امتصاص absorption لعدد من الأيونات، وإدخالها إلى داخـل البنية البلورية، الأمر الذى يقود إلى تغير التركيب الكيميائى الكلى لهذه المعادن.ويعتمد عـدد الأيونات الممكن التصاقها بالسطح الخارجى أو دخولها بالامتصاص إلى داخل البنية البلوريـة على قيمة تسمى سعة التبـادل الكاتيونى cation exchange capacity (CEC)، التى تقاس بكمية الأيونات المشـحونة التـى يمكـن تثبيتـها فـى 100 جـم مـن الطيـن الجـاف milliequivalent/100 g. يوضح الجدول 6–4 موجزًا لتـقسيمات المعادن الطينية. وفيما يلى وصف لأهم المعادن الطينية وأكثرها انتـشاراً فى الطبيعة.

الكاولنيت *kaolinite*

تتكون بنية الكاولنيت من وحدات متتالية، تتكون كل منها من مستوى مـن السـليكا الرباعية متصلٍ بمستوى من هيدروكسيد الألومنيوم الثماني (الجبسيت) مكونة وحـدة بنائيـة صفائحيـة سـمكها 7 أنجسـتروم بنيـة 1:1 (شـكل 6–3)، وصيغتـها الكيميائيـة $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$. يمثل الكاولنيت أحد المعادن الطينية التى لا تميـل إلـى امـتزاز أى كميات من الماء بين مستوياته وبالتالى فإن إمكانية دخول مواد إضافية وإحـلال الألومنيـوم والسليكون بعناصر أخرى تكاد تكون معدومة. لذلك، يتمـيز بسـعة إلكترونيـة منخفضـة تسـاوى 3 - 5 mEq/100g، وهى تساوى كمية الأيونات الممكـن تثبيتـها علـى السـطح الخارجى فقط للكاولنيت.

جدول 6-4 المجـــاميع الرئيســـة للمعادن الطينية

عدد الصفائح	قابلية التمدد	اسم المعدن	صيغته الكيميائية	طاقة التبادل الكاتيونى (mEq/100g)	ظروف التكون
2	غـــير قابل	كاولنيت	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	10 - 1	التجويـــة الكيميائيـــة للصخور الفلسية فـى أوسـاط الـــ pH المنخفضـــة والتصريـــف المتوسط.
	قابل	هالويزيت	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8.4H_2O$	50 – 40	
3	قابل	مونتموريلونيت	$Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$	140 – 80	التجويـــة الكيميائيـــة للصخور المافية فـى أوســـاط ال pH العالية والتصريـــف المنخفض.
	غير قابل	إِلّيت	$K_{0-2}Al_4(Al,Si)_8O_{20}(OH)_4$	40 – 10	التجويـــة الكيميائيـــة للمعـــادن الطينيـــة الأخـــرى، يحتـــوى على نسب متفاوتـــة من البوتاسيوم.
	قابل	فيرميكوليت	$Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$	180 – 100	التجويـــة الكيميائيـــة للمايكا، يحتوى علـــى نسـبة عاليـــة مـــن المغنسيوم.
1 + 3	غـــير قابل	كلوريت	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2Mg_3(OH)_6$	5 - 1	متـنوعة

عن: برونلو (Brownlow 1979).

يشبه الهالويزيت halloysite الكاولنيت فى بنيته البلورية، ولكنه يختلف عنه فى ميوله لامتـــزاز كميات من الماء بين مستوياته، وبالتالى قابليته للتمـــدد وإمكانيـــة تغـير تركيبـــه الكيميائى. يمكن إزالة هذا الماء عندما يتعرض المعدن للتسخين إلى درجة حـــرارة 110 °م (جدول 6-4).

المونتموريلونيت *montmorillonite*

يمثل معدن المونتموريلونيت (يعرف كذلك تحت اسم سميكتيت smectite) ثانى أهم المعادن الطينية. يتكون المونتموريلونيت من ثلاثة مستويات، يوجد فيها مستوى من وحدات ثمانيات هيدروكسيد الألومنيوم (الجبسيت) بين مستويين من مستويات رباعيات السليكا (شكل 6-3) وتمثله الصيغة الكيميائية العامة $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4]$ (Krauskopf 1967). وكما يتضح لنا، فإن نسبة السليكون إلى الألومنيوم هنا ضعف نسبتها فى الكاولينت. تظهر المقارنة التالية عدد أيونات مستويات نسيج كل من الكاولنيت والمونتموريلونيت :

كاولنيت $[6O^{2-}][4Si^{4+}][4O^{2-} + 2(OH)^{-}][4Al^{3+}]6(OH)^{-}$

مونتموريلونيت $[6O^{2-}][4Si^{4+}][4O^{2-}+2(OH)^{-}][4Al^{3+}][4O^{2-}+2(OH)^{-}][4Si^{4+}][6O^{2-}]$

ومنها يتضح لنا الفرق بين نسيجى المعدنين.

من الخصائص المهمة التى يتميز بها المونتموريلونيت قابليته لامتزاز كميات من الماء بين وحدات مستوياته، الأمر الذى ينجم عنه تمدد لنسيجه فى الاتجاه العمودى على مستوى تصفحه. ويقود دخول الماء وما يحمله من مواد ذائبة إلى دخول العديد من العناصر، وتتعرض مكوناته للإحلال بوساطة هذه العناصر، فيتعرض الألومنيوم، فى المستوى الثمانى، لإحلال مكثف بوساطة الحديد والمغنسيوم وبدرجة أقل بوساطة الليثيوم والكروم والمنجنيز والنيكل، وقد يحل الألومنيوم محل السليكون، فى المستوى الرباعى، وبذلك تصبح الصيغة الكيميائية المعدلة لمعدن المونتموريلونيت كالتالى:

$$[(Al,Mg,Fe^{3+},Zn)_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4].nH_2O.$$

ينجم عن إحلال السليكون رباعى التكافؤ بوساطة الألومنيوم ثلاثى التكافؤ نقص فى مجموع الشحنات الموجبة أمام الشحنات السالبة والذى يمكن معادلته بعدة طرق كما يلى:

1- حدوث نقص فى الشحنات السالبة نتيجة لحدوث إحلال مرادف لبعض أيونات الأكسجين بوساطة أيونات الهيدروكسيل.

2- السماح بدخول كاتيونات إضافية (ليس كإحلال لعناصر أخرى) فى الفراغات المتوفرة فى النسيج (حيث لا يشغل الألومنيوم إلا ثلثى المساحة المتوفرة له فى النسيج).

3- امتزاز كاتيونات على أسطح وحواف الصفائح. توجد هذه الكاتيونات عادة شبه ملتصقة بهذه الأسطح والحواف، ولا ترتبط بأية روابط كيميائية، لذلك يسهل إحلالها بعناصر أخرى، وهذا ما يميز معدن المونتموريلونيت، حيث يوجد مجال واسع لتغير نوعيات وكميات الكاتيونات التى يمكن أن يستضيفها. لذلك، نجد أن تركيبه الكيميائى يختلف من مكان إلى آخر، وفى المكان الواحد من وقت إلى آخر.

الإلّيت *illite*

الإلّيت، والذى يعرف كذلك "بالهيدروميكا" hydromica، هو أحد المعادن الطينية التى يكثر انتشارها فى العديد من الصخور الرسوبية. للإلّيت نسيج يشبه نسيج المونتموريلونيت مع وجود إحلال، أوسع، للسليكون بوساطة الألومنيوم فى مستوى الشكل الرباعى (شكل6-3). ويتم تعويض النقص الحاصل فى الشحنة الناجم عن عملية الإحلال هذه بدخول نسب متفاوتة من كاتيونات البوتاسيوم بين الوحدات ذات المستويات الثلاثة. يحول دخول البوتاسيوم هذا دون دخول أية نسب من الماء بين مستويات التصفح، لذلك فهو يمثل أحد أنواع المعادن الطينية غير القابلة للتمدد. ونظرًا لاختلاف نسبة البوتاسيوم فى عينات مختلفة من الإلّيت فقد تم اقتراح الصيغة الكيميائية التالية له:

$$K_{2-0}Al_4(Al,Si)_8O_{20}(OH)_4$$

من ذلك يتضح لنا عدم اختلاف الإلّيت عن المونتموريلونيت إلا فى دخول أيونات من البوتاسيوم بين وحدات مستوياته، كما لا يختلف المسكوفيت عن الإلّيت إلا فى نسبة البوتاسيوم وفى حجم الحبيبات المتناهية الصغر فى الإلّيت. لذلك، برز العديد من الآراء حول حقيقة الإلّيت، فالبعض يستعمل كلمة إلّيت كمصطلح عام فقط وليس كإسم لنوع معين من المعادن الطينية، حيث إن هناك بعض أنواع من الإلّيت ليست إلا مسكوفيت، فى حجم المعادن الطينية، فى حين يفسره البعض الآخر بأنه خليط ميكانيكى من صفائح المسكوفيت الصغيرة الحجم والمونتموريلونيت.

الكلوريت *chlorite*

يمثل الكلوريت المجموعة البنائية الثالثة من المعادن الطينية، ويتكون من دخول مستوى واحد من هيدروكسيد المغنسيوم بين كل ثلاثة مستويات من مستويات السليكا والألومنيوم (شكل 6-3) معطيا الصيغة الكيميائية $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2.Mg_3(OH)_6$ وهناك من يفسر تكون الكلوريت من المونتموريلونيت نتيجة لدخول طبقة من هيدروكسيد المغنسيوم بين وحدات مستوياته الثلاثية تماما مثل تصور تكون الإلّيت من المونتموريلونيت بدخول أيونات من البوتاسيوم بين وحدات مستوياته. يعود مصدر هذا الاعتقاد إلى بعض الشواهد التى ثبت عنها أن مصدر معظم الكلوريت فى البيئات البحرية الغنية بالمغنسيوم هو المونتموريلونيت. ونظراً لعمليات الإحلال المكثفة التى يتميز بها نسيج الكلوريت اقترحت له الصيغة العامة التالية:

$$(Mg,Fe,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2(Mg,Al)_3(OH)_6$$

إضافة إلى هذه الأنواع الرئيسة من المعادن الطينية، هناك نوعان تجدر الإشارة إليهما، النوع الأول يتكون من خليط من مستويات لوحدات من أنواع مختلفة من المعادن الطينية الرئيسة ويطلق عليه "طين مختلط المستويات mixed-layer-clays" ويتغير تركيبه الكيميائى بتغير نوعية وعدد المستويات المشاركة فى تركيبه. أما النوع الآخر فهو النوع غير المتبلور أو عديم الشكل، الذى يطلق عليه "ألوفان" allophane.

إلى جانب هذه الأنواع من المعادن الطينية، التى تتكون أساسا على سطح القشرة الأرضية، اكتسبت أنواع طين أعماق البحار والرواسب الطينية القارية البيتيومينية bituminous وطفل الزيت oil shale وكذلك الطفل الأسود black shale أهمية خاصة فى جيوكيمياء الرواسب الطينية. هذا ويعرض جدول 6-5 نتائج التحاليل الكيميائية لعينات من أنواع المعادن الطينية الواسعة الانتشار.

تعود الاختلافات الظاهرة فى تركيب الأنواع المختلفة من هذه الأطيان لعدد من الأسباب التى سبق ذكرها أعلاه، التى يمكن تلخيصها فى النقاط الثلاث التالية:

1- نوع وعدد مستويات الوحدات فى كل نوع.

2- إمكانية دخول الماء بين مستويات وحدات المعدن وما يمكن أن يجلبه معه من مواد ذائبة، وكميات الماء المسموح بدخولها.

3- درجة الإحلال المسموح بها للأيونات المختلفة.

جدول 6-5 التركيب الكيميائى للمعادن الطينية.

	ألوفان	كاولنيت	هالويزيت	مونتموريلونيت	فيرميكوليت	إليت	جلوكونيت	كلوريت
SiO_2	33.96	54.44	44.08	51.14	35.92	49.26	52.64	26.68
Al_2O_3	31.12	38.52	39.20	19.76	10.68	28.97	5.78	25.20
Fe_2O_3	ثانوى	00.08	00.10	00.83	10.94	00.27	17.88	–
FeO	–	–	–	–	00.82	00.57	3.85	3.70
MgO	–	00.80	00.05	3.22	22.00	1.32	3.43	26.96
CaO	2.26	00.80	–	1.62	00.44	00.67	00.12	00.28
Na_2O	–	00.66	–	00.04	–	00.13	00.18	–
K_2O	–	00.14	00.20	00.11	–	7.47	7.42	–
$[H_2O]^+$	2.28	13.60	14.74	7.99	19.84	6.03	5.86	11.70
$[H_2O]^-$	12.84	00.60	1.44	14.81	–	3.22	2.83	–
المجموع	100.46	99.92	99.81	99.52	100.64	99.91	99.99	99.52

عن جريم: (Grim 1968).

فنجد فى الكاولنيت مثلا أن نسبة الـ Si:Al تساوى 1:1 فى حين تتغير هذه النسبة إلى 1: 2 فى المونتموريلونيت الذى يضاف إلى بنيته مستوى إضافى من وحدات أكسيد السليكون الرباعية، ومن هنا القيمة العالية للسليكا (SiO_2) الواضحة فى تحليل المونتموريلونيت والمصحوب بانخفاضٍ فى نسبة الألومينا (Al_2O_3). يعود الارتفاع الملحوظ فى نسبة المغنسيا (MgO) فى تركيب كل من الفرمكيوليت والكلوريت إلى دخول مستوى إضافى من هيدروكسيد المغنسيوم بين مستويات الوحدات الصفائحية لنسيج المونتموريلونيت وتكون الكلوريت أو لإحلال المغنسيوم محل الألومنيوم فى المستوى الثمانى لهيدروكسيد الألومنيوم وتكون الفرمكيوليت.

الجلوكونيت هو أحد فصائل الإلَّيت التى يتم فيها إحلال للألومنيوم فى مستوى الشكل الثمانى لهيدروكسيد الألومنيوم بوساطة الحديد، ومن هنا النسبة العالية لأكسيد الحديد (Fe_2O_3) والمنخفضة لأكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) الواردة فى تحليل الجلوكونيت.

إلى جانب الاختلافات المشار إليها فى نسب العناصر الرئيسة، حظيت دراسة انتشار العناصر الثانوية باهتمام المختصين فى هذا المجال وذلك لوفرة نسبها، إذ تحتوى الصخور الطينية على عشرة أضعاف ما تحتويه الصخور النارية من هذه العناصر، (جدول 6-6) إضافة إلى ما يمثله هذا الوجود من مدلولات هامة فى الدراسات الجيوكيميائية للرسوبيات الطينية. فتتميز مثلا رواسب أعماق البحار باحتوائها على قيم ملحوظة من عناصر الصخور المافية (السيدروفيلية) مثل (Mn, Cu, Ni, Co) وغيرها فى حين تظهر رسوبيات المياه الضحلة للبيئات المختزلة تركيزًا أعلى للعناصر الكالكوفيلية، كما يمكن من احتواء المونتموريلونيت على عناصر سيدروفيليه، أو باريوم وسترونشيوم مثلا، معرفة ما إذا كان المصدر من بيئة تسود فيها صخور بازلت أو داسيت أو ريوليت، وينطبق ذلك على جميع أنواع المعادن الطينية الأخرى.

صخور الطفلة shale

ترتبط صخور الطفلة، أحد أنواع الصخور الرسوبية، بعلاقة وثيقة بالمعادن الطينية، حيث تتكون أساسا من معادن طينية (كاولينيت، مونتموريلونيت، إلِّيت أو كلوريت) وكوارتز، لذلك يتميز تركيبها الكيميائى بارتفاع نسب كل من السليكا (SiO_2) والألومينا (Al_2O_3) (جدول 6-3). إلى جانب المعادن الطينية والكوارتز، قد تحتوى صخور الطفلة على بعض المعادن الأخرى مثل الفلسبار الحُتاتى detrital أو "المكانى المنشأ" authigenic (متكون فى نفس المكان بعد الترسيب)، والمسكوفيت الحُتاتى والألبيت والجلوكونيت "أوثوجينى". ينعكس وجود مثل هذه المعادن فى الارتفاع الملحوظ فى نسبة البوتاش (K_2O) الواضحة فى التحليل رقم 6 جدول 6-3. هناك أنواع أخرى من صخور الطفلة التى تحتوى على كالسيت فى شكل كسيرات أو كمادة لاحمة، ويظهر ذلك فى القيم العالية لأكسيد الكالسيوم وثانى أكسيد الكربون فى التحليل رقم (7) جدول 6-3.

جدول 6-6 التركيزات المحتملة للعناصر الثانوية فى الأنواع الرئيسة من الصخور الرسوبية. (لرســـوبيات من الولايات المتحدة الأمريكية) ، (القيم بالجزء من المليون ج م م ppm)

العناصـــر	صخور الطفل	الصخور الرملية	الصخور الكربوناتية	تربة غير مزروعة	تربة مزروعة
Li	79–25	17–2.1	2.6–0.78	32–15	24–15
Be	1.7–1.1	0.8	–	1.3–0.76	1.2–1
B	110–43	36–18	31–29	63–18	41–21
F	700	9.8-120	38-100	160-80	160-40
Sc	18–2.8	7.2–2.1	9–6.1	13–2.1	9–2.8
Ti	5700–2300	2200–38	810–31	6600–1700	4000–1700
V	00–74	38–5.3	40–3.9	110–15	93–20
Cr	130–62	39–2	29–2.7	78–11	70–15
Co	13–4.8	7.4–1.6	7.1–1.3	14–1	10–1.3
Ni	110–21	18–1.2	23–2.3	23–4.4	18–1.8
Cu	130–13	8.4–1.2	12–0.84	33–8.7	39–9.9
Zn	82–55	31–5.2	24–6.3	67–25	68–37
Ga	30–15	10–1.5	10–2.2	29–1.9	20–1.5
As	9–6.4	4.3–1.1	2.5–0.7	13–6.7	12–5.5
Ba	510–220	170–38	160–5.6	740–86	810–63
Sr	200–90	99–13	990–100	160–5.7	150–3.6
Y	38–25	22–9	20–8	39–17	32–15
Zr	230–95	170–22	42–6.5	460–120	360–140
C كربونات	1600–600	100	–	0.055–0.046	0.0075
C عضوى	3200–2700	3500–3000	2800–1000	2.8–0.70	2.2–0.91
La	67–29	36–6	24	45–26	49–18
Pb	24–11	17–5	18–4	25–2.6	27–2.6
Hg	340–45	16–7.9	30–22	160–45	69–30
Ag	0.18	–	–	–	–
Nb	7.7	3.8	–	19–5.8	16–6.6
P	700–300	1000–100	600–40	800–40	800–200
Se	0.64–0.46	0.11–0.09	0.31–0.16	0.73–0.27	0.74–0.28
Yb	3.8–2.3	1.9	–	28–1.8	3.8–1.5
Mn	420–60	300–29	910–830	1100–61	740–99

عن: كونور وشاكليت (Connor and Shacklette 1975).

وتحتوى صخور الطفل المتكونة فى أماكن معزولة عن الهواء (بيئة مختـزلة) علـى مـواد عضوية، ويظهر ذلك فى ارتـفاع لنسبة الكربون التى قد تصل أحيانا إلى 13%. من ذلـك يتضح لنا أن صخور الطفلة تـتميز بتـنوع أكثر فى تراكيبها الكيميائية عن الصخور الرملية التى سبق مناقـشتها وكذلك عن الصخور الجيرية التى سوف يأتى الكلام عنها.

بالنسبة للعناصر الثانوية، فإن الطفلة تحتوى على نسب عالية من هذه العناصر تفـوق نسبها فى الصخور الرملية والجيرية (جدول 6-6). وقد أرجعت أسباب هذه الظاهرة إلـى عدد من العوامل منها:

1- كسيرات المعادن الحُتاتية الواسعة الانتـشار فى صخور الطفلة. فهناك العديد مـن هذه العناصر التى يرجع مصدرها إلى مثل هذه المكونات، كالباريوم الذى تعود نسبة كبـيرة منه إلى كسيرات الفلسبار الذى تحتوى عليه صخور الطفلة.

2- خاصية الامتزاز التى تـتميز بها المعادن الطينية، أهم مكوناتها. فالجزء الأكـبر من العناصر الثانوية يتم تركيزه بامتـزازه بوساطة المعادن الطينية من المحاليل المائية التـى تلامسها.

3- هناك عناصر أخرى تظهر علاقة موجبة مع محتوى رواسب الطفلة مـن المـواد العضوية. من أمثلة هذه العناصر الفانديوم واليورانيوم، التى لوحظ وجودهمـا فـى بعـض رواسب الطفلة بكميات اقتصادية تـفوق نسبهما فى رواسبهما الأولية. لا يعنى ذلك، بأى حال من الأحوال، أن مصدر اليورانيوم أو الفانديوم هـو المـواد العضويـة، وإنمـا الظـروف الاختـزالية هى التى تـقود إلى هذا التركيز.

التربـــة Soil

التربة هى تجمعات لنواتج التجوية التى تغطى أجزاء واسعة مـن سـطح القـشرة الأرضية والتى تُستعمل عادة لأغراض الزراعة. تختلف خواص التربة تبعًا لاختلاف نوعيـة وكمية المواد الداخلة فى تكوينها، والتى من أهمها المعادن الطينية. وتشكل دراسة الـتركيب الكيميائى وخاصة انتـشار العناصر الثانوية فى التربة موضوعًا حيويـا بالنسـبة لحياتـنا

العامة، وذلك لوجود علاقة وطيدة بين انتشار هذه العناصر وتغذية النبات والحيوان وبالتالى الإنسان. لذلك، تهتم الدراسات فى حقل جيوكيمياء البيئة بالدور الذى تلعبه العناصر الثانوية فى التأثير على صحة الإنسان. هذا ويعرض الجدول 6-6 التركيزات المحتملة لبعض العناصر الثانوية فى التربة.

من أهم المظاهر العامة للتربة أنها تتكون من مستويات horizons تختلف فى تركيبها الكيميائى والعضوى، ويوجد بينها حدود واضحة. يرمز لهذه المستويات عادة من أعلى إلى أسفل بالأحرف أ ، ب ، جـ كما أن هناك بعض التقسيمات الفرعية لكل مستوى من هذه المستويات مثل أ، أ1 ، أ 2، ويختلف سمك هذه المستويات من عدة بوصات إلى بضعة أقدام.

يمثل المستوى " أ " المستوى الأكثر تعرضا لعمليات الغسل والأكثر فقدانا لمكوناته من العناصر وذلك لأنه يمثل المستوى العلوى الأكثر تعرضا لتأثيرات مياه الأمطار المتخللة لمستويات التربة. وتتجمع المواد المغسولة وتنتقل إلى المستوى الذى يليه " ب " والذى يمثل مستوى التجمع، لذلك يتميز المستوى "ب" بثرائه بالمعادن الطينية الغنية بأكاسيد الحديد والعديد من العناصر الثانوية والنزرة. يتكون المستوى "جـ" من خليط من مواد المصدر ومواد المستويين "أ" و "ب"، ويمكن أن تكون هذه المواد، مواد فتاتية منقولة أو رواسب جليدية، أو حتى كذلك طبقة من التربة من دورة سابقة.

تصنيف التربة

هناك العديد من التصنيفات المقترحة، التي تختلف تبعا لاختلاف الغرض الموضوعة من أجله. فهناك تصنيفات موضوعة لأغراض الزراعة، كما أن هناك تصنيفات هندسية مفيدة للأغراض الإنشائية، غير أن أكثر هذه التصنيفات أهمية لنا من الناحية الجيوكيميائية تلك المبنية على عوامل الظروف الجوية التى ساهمت بشكل مباشر فى تكونها. وتبعا لذلك فقد تم التفريق بين:

أ) تربة المناطق المطيرة أو الاستوائية.

ب) تربة المناطق الجافة.

يتميز النوع الأول بارتفاع نسبة أكاسيد الحديد وسليكات الألومنيوم فى المستوى "ب"، لذلك يطلق عليها التربة الألومنوحديدية pedalfer (ألومنيوم = al و حديد = fer)، وتتكون فى المناطق التى يزيد فيها معدل الأمطار عن 25 بوصة فى السنة. وتتميز تربة المناطق الجافة بتركيز عالٍ لأملاح الكالسيوم وتسمى بالتربة الكلسية pedocal (كالسيوم = cal) وتتكون فى المناطق التى يقل فيها معدل سقوط الأمطار عن 25 بوصة فى السنة. وتبعا لدرجات حرارة البيئة ومعدل سقوط الأمطار التى تمت فيها عملية الترسيب، تم وضع تصنيف فرعى لنوعى التربة الألومنوحديدية والتربة الكلسية. ويعرض جدول 6-7 موجزاً لهذه التصنيفات. تتمثل أهم الاختلافات بين أنواع هذا التصنيف وأسبابها فيما يلى:

جدول 6-7 التقسيم المناخى للتربة

نوع التربة	أشكالها
1) التربة الألومنوحديدية (معدل سقوط الأمطار أكثر من 25 بوصة فى السنة)	أ) تربة اللاتيريت (تربة المناطق الاستوائية)
	ب) تربة البودزول (Podzol) (تربة الغابات). (توجد فى المناطق المعزولة)
	جـ) تربة التندرا (Tundra) (تربة المناطق القطبية)
2) التربة الكلسية (معدل سقوط الأمطار أقل من 25 بوصة فى السنة)	أ) تربة الشيرنوزم (Chernozem) (التربة السوداء). (معدل سقوط الأمطار 12-25 بوصة/السنة، بيئة باردة).
	ب) التربة الكستنائية (Chestnut-brown) (معدل سقوط الأمطار اقل من 10-12 بوصة/السنة، بيئة دافئة).
	جـ) التربة الصحراوية والملحة (Desert and saline) (معدل سقوط الأمطار أقل من 10 بوصة/السنة، بيئة دافئة).

• تتكون تربة البودزول podzol (تربة المناطق كثيفة الغابات) فى الجزء الشمالى من المناطق المعتدلة المتميزة بكثافة أشجارها، ومياهها الحمضية (معدل أسها الهيدروجينى بين 4.5 و 4 أو أقل)، لذلك تتعرض مكوناتها من العناصر لعمليات غسل مكثفة، فتغسل

العناصر القلوية وقلويات الأرض إلى جانب كميات كبيرة من الحديد والألومنيوم من المستوى (أ) بحيث لا يتبقى فى هذا المستوى سوى تربة سليكاتية، رمادية اللون، (clay hardpan) مميزة لهذا المستوى. لازال دور العضويات هنا غير مفهوم بالضبط، لكن هناك اعتقادا سائدا بأن العضويات، التى توجد فى حالة غروية، تعمل على منع بعض الأكاسيد والمواد الطينية من التحرك إلى أسفل. المعدن الطينى السائد هنا، وكما هو متوقع فى مثل هذه البيئات الحمضية، هو الكاولنيت.

• توجد تربة التندرا Tundra فى المناطق الشمالية القطبية الشديدة البرودة والعديمة الأشجار، وتحتوى على نسبة عالية من المواد العضوية، وذلك بسبب برودة الطقس الشديدة التى تحد من تحلل هذه المواد. يكاد يكون التكوين الطبقى معدوما فى مثل هذا النوع من التربة.

تعتبر تربة اللاتيرينت أو التربة الحمراء أهم أشكال التربة الألومنوحديدية تربة اللاتيريت أو التربة الحمراء. وتتكون من أكاسيد الحديد والألومنيوم. تسمى التربة باللاتيريت إذا سادت أكاسيد الحديد فيها على أكاسيد الألومنيوم، أو يطلق عليها بوكسيت إذا كانت أكاسيد الألومنيوم هى السائدة. يوجد الحديد أساسا كهماتيت hematite (Fe_2O_3) أو جوثيت goethite (FeO.OH)، أما الألومنيوم فإنه يتواجد كجبسيت gibbsite أو بوميت bohmite إلى جانب نسبة ضئيلة من الدياسبور diaspor. تتكون التربة اللاتيرتية نتيجة للتجوية الكيميائية للصخور المافية الغنية بالحديد مثل البازلت أو الديابيز والأمفيبوليت، فى حين تتكون تربة البوكسيت من تجوية الصخور الغنية بالألومنيوم مثل السيانيت والنفيلين سيانيت أو من رسوبيات طينية أو أحد نواتجها المتحولة مثل صخور شست الطين clay schist أو شست الميكا mica schist أو النايس gneiss. هناك أنواع من البوكسيت يعتقد تكونها نتيجة للتجوية الكيميائية للصخور الجيرية. كما تجدر الإشارة هنا إلى أنه لا يقتصر تكون تربة اللاتيريت على تجوية الصخور الغنية بالحديد فقط، بل تم العثور على أنواع منها فى مناطق تحتوى على صخور متنوعة، كما تم العثور على البعض منها المتكون فى مناطق تسود فيها الصخور الجرانيتية.

هناك العديد من التساؤلات حول ميكانيكية تكون تربة اللاتيريت. من هذه التساؤلات:

• هل السبب فى ظهورها هو شدة عمليات التجوية التى تتسبب فى تحطيم المعادن السليكاتية تحطيما كاملا ينتج عنه أكاسيد الألومنيوم والسليكون بدلا من المعادن الطينية؟

• وهل يعنى هذا أن المعادن الطينية هى نواتج متوسطة للتجوية الكيميائية تتغير مع استمرار عمليات التجوية وينتج عنها أكاسيد اللاتريت والبوكسيت؟ أم إن هذه الأكاسيد تتكون مباشرة من المواد الأصلية؟ هذا إلى جانب العديد من التساؤلات الأخرى.

استنادا إلى المؤشرات الحقلية والتجارب المعملية تم وضع التصورات التالية:

1) لا تختلف التجوية فى المناطق الاستوائية عن غيرها من المناطق الأخرى، إلا فى الاستمرار المتواصل لعملياتها، وذلك نتيجة للأمطار الشديدة والمتواصلة والتصريف الجيد للمياه، الأمر الذى يقود إلى استمرار عمليات التجوية لنهايتها.

2) من الواضح أن المعادن الطينية ليست النواتج النهائية لتجوية المعادن الألومنوسليكاتية، وإنما هى أحد نواتج درجة من درجاتها.

3) قد تكون هيدروكسيدات الألومنيوم وأكاسيده أحد النواتج المباشرة لتجوية المواد الأصلية، أو تتكون من المعادن الطينية مع استمرار عمليات التحطيم. فلقد لوحظ تواجد الكاولنيت، فى بعض المناطق ملاصقا للصخور الأصلية، بينما يوجد البوكسيت بعيدا عنها، فى حين عثر، فى مناطق أخرى، على البوكسيت محيطا بالصخور الأصلية بينما الكاولنيت بعيدا عنها.

4) تشير علاقات الاتزان بين الكيانات الثلاثة (فلسبار – معادن طينية – أكاسيد ألومنيوم) إلى إمكانية تحلل الفلسبار إلى معادن طينية أولا، ثم إمكانية استمرار تحللها فيما بعد إلى الأكاسيد، أو تكون الأكاسيد مباشرة من تحلل معادن الفلسبار أو حتى من معادن طينية سابقة التكوين، وذلك تبعا لدرجات الحرارة، وقيمة الأس الهيدروجينى، وتركيز السليكا فى سوائل التربة.

يرتفع تركيز العناصر الثانوية فى التربة الألومنوحديدية فى المستويين (أ) و (ب)، وذلك لثراء المستوى (أ) بالمواد العضوية والمستوى (ب) بالمعادن الطينية. أما فى التربة الكلسية فتوجد العناصر الثانوية بشكل رئيس فى الأجزاء الغنية بالمواد العضوية.

رسوبيـــــات الكربونـــــــات

تختلف بيئات ترسيب رسوبيات الكربونات عنها للمواد الطينية التى تترسب علـى اليابسة، حيث يتم ترسيب معظم الرسوبيات الكربوناتية فى البيئات المائية الضحلة والبحار العميقة، ومن نوعى المياه العذبة والملحة على السواء. وكثيرا ما تلعب الكيميـاء العضويـة دوراً رئيسًا فى مجريات ترسيب هذه المعادن. وبالرغم من أن التركيب الكيميائى والمعدنـى لهذه الرسوبيات بسيط فى مجمله، إلا أن العمليات التى يمر بها ترسيب مكوناتها غايـة فـى التعقيد، ويعود ذلك للخواص الكيميائية المعقدة لمياه البحار والتى تختلف فـى العديـد مـن خواصها عن خواص غيرها من السوائل الأخرى.

كربونـــــات الكالسيـــــوم

تمثل كربونات الكالسيوم أحد المعادن الكربوناتية الواسعة الانتـشار والتى تـترسب من السوائل تبعا لحالة الاتزان بين طرفى معادلة التـفاعل التالية:

$$CaCO_3 \;=\; [Ca]^{2+} + [CO_3]^{2-} \qquad (17\text{–}6)$$

ويمكن التعبير عن حالة الاتزان للمعادلة 6–17 بالعلاقة بين قيمة ما يسمى بحاصل الإذابـة solubility product (K_{sp}) والنشاط الأيونى $a[CO_3]^{2-}$ - $a[Ca]^{2+}$ كما يلى:

$$[K_{sp}]\ CaCO_3 = a\,[Ca]^{2+} \times a[CO_3]^{2-}$$

وتساوى قيمة حاصل الإذابة المحسوبة لكربونات الكالسيوم فى درجة حرارة 25 °م وواحـد ضغط جوى 4.5×10^{-9} . فلو زادت قيمة النشاط الأيونـى $a[Ca]^{2+} \times a[CO_3]^{2-}$ عـن قيمة حاصل الإذابة فهذا يعنى أن مياه البحر فوق مشبعة بأيونات الكالسيوم Ca^{2+} والأيونـات المركبة $[CO_3]^{2-}$ أى تميل حالة الاتزان لسير التفاعل فى اتجاه الطرف الأيسر للمعادلـة 6–17، ويحدث فى هذه الحالة ترسيب لكربونات الكالسيوم، ويعنى العكس أن الميـاه تحـت مشبعة أى لا يحدث ترسيب لمواد صلبة من محاليل المياه، بل يتوقع أن تـتعرض كربونـات

الكالسيوم الصلبة للذوبان فى مثل هذه المياه. هذا ويعرض جدول 6–8 قيم حاصل الإذابة لعدد من المعادن المهمة.

جدول 6–8 قيم حاصل الإذابة pK ($pK = -\log.[K_{sp}]$) لبعض من المعادن (فى 25 °م)

المعدن	حاصل الإذابة pK	المعدن	حاصل الإذابة pK
كربونات :		كبريتات :	
كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)	8.3 (كالسيت)	كبريتات الباريوم ($BaSO_4$)	10.0
كربونات الباريوم ($BaCO_3$)	8.3	كبريتات الكالسيوم ($CaSO_4$)	4.5
كربونات الحديد ($FeCO_3$)	10.7	كبريتات الرصاص ($PbSO_4$)	7.8
كربونات المغنسيوم ($MgCO_3$)	6.5		
كبريتيدات :		هاليدات :	
كبريتيدات الرصاص (PbS)	27.5	فلوريد الباريوم (BaF_2)	5.8
كبريتيدات الزئبق (HgS)	53.3	كلوريد الفضة ($AgCl$)	9.7
كبريتيدات الزنك (ZnS)	24.7	فلوريد الكالسيوم (CaF_2)	10.4
فوسفات :		كلوريد النحاس ($CuCl$)	6.7
فوسفات الكالسيوم [$Ca_5(PO_4)F$]	60.5	كلوريد الرصاص ($PbCl_2$)	4.8

هناك العديد من العوامل التى قد تؤثر على حالة الاتزان وتتسبب فى إحداث تغير لقيم حاصل الإذابة أو النشاط الأيونى. أكثر هذه العوامل تأثيرا هى درجة الحرارة، الضغط، و قيمة الأس الهيدروجينى (pH) لبيئة الترسيب. ويتسبب انخفاض درجات الحرارة وارتفاع الضغط مع زيادة العمق فى البحار والمحيطات فى زيادة حاصل الإذابة لكربونات الكالسيوم، الأمر الذى يقود إلى ذوبان الكالسيت فى أعماق البحار والمحيطات. وقد أرجع البعض ظاهرة زيادة الذوبانية لكربونات الكالسيوم بانخفاض درجة الحرارة إلى ارتفاع درجة ذوبانية ثانى أكسيد الكربون فى مثل هذه الظروف.

للأس الهيدروجينى (pH) كذلك دور مهم فى تحديد حالة الاتزان السابق ذكرها جدول 6-9. هناك ارتباط وثيق بين قيمة الأس الهيدروجينى ونسبة أيونات الكربونات الذائبة فى الماء، والتى تعتمد بالتالى على كمية ثانى أكسيد الكربون الناتجة عن أو المستهلكة من قبل النشاط العضوى. فمزيد من الاستنفاد لثانى أكسيد الكربون بوساطة التمثيل الضوئى يقود إلى ترسيب الكالسيت، فى حين يقود تحلل المواد العضوية وما ينجم عنه من إنتاج لثانى أكسيد الكربون الذى يذوب فى الماء مكونا حمض الكربونيك، وبالتالى انخفاض قيمة pH الماء، إلى زيادة ذوبانية الكالسيت وذلك تبعا للمعادلة التالية:

$$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$$

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow [Ca]^{2+} + 2\,[HCO_3]^- \qquad (18-6)$$

يفضل عادة كتابة حاصل الإذابة فى الشكل اللوغاريتمى (*pK*) وتساوى قيمتها لكربونات الكالسيوم 8,3 .

جدول 6-9 كيمياء الكربونات فى مياه المحيط الباسيفيكى

العمق م	الضغط التقريبي (جوى)	درجة الحرارة (°م)	pH	ناتج إذابة الكالسيت $[Ca^{2+}][(CO_3)^{2-}]$	ناتج النشاط $[Ca^{2+}][(CO_3)^{2-}]$	ناتج النشاط / ناتج الإذابة
0	1	20	8.25	$4.3\ 10^{-9}$	$16.6\ 10^{-9}$	3.85
200	20	10	7.60	$5.2\ 10^{-9}$	$3.8\ 10^{-9}$	0.73
600	60	6	7.65	$6.0\ 10^{-9}$	$3.6\ 10^{-9}$	0.60
1000	100	3	7.65	$7.0\ 10^{-9}$	$3.6\ 10^{-9}$	0.51
2000	200	2	7.75	$9.4\ 10^{-9}$	$5.1\ 10^{-9}$	0.54
4000	400	2	7.90	$15.7\ 10^{-9}$	$9.1\ 10^{-9}$	0.58
6000	600	2	7.85	$25.9\ 10^{-9}$	$10.5\ 10^{-9}$	0.41

عن: برنر (Berner 1971).

يتم ترسيب كربونات الكالسيوم من مياه البحر عادة ككالسيت أو أراجونيت (متعددى الشكل لكربونات الكالسيوم). وبالرغم من أن قيمة حاصل الإذابة للأراجونيت هى نفسها

تقريبا للكالسيت إلا أن الكالسيت هو الشكل الثابت لكربونات الكالسيوم. ويمكن تطبيق كل ما ذكر أعلاه حول حاصل الإذابة للكالسيت كذلك على الأراجونيت.

تحتوى كربونات الكالسيوم عادة على العديد من الشوائب من أهمها المغنسيوم (Mg) والسترونشيوم (Sr) اللذان يدخلان فى النسيج البلورى لمعدنى الكالسيت والأراجونيت بإحلالهما محل الكالسيوم.

إذا زادت نسبة كربونات المغنسيوم ($MgCO_3$) عن 4% يعرف الكالسيت بالكالسيت العالى المغنسيوم، أو بالكالسيت المنخفض المغنسيوم لو كانت النسبة أقل من ذلك. يترسب الكالسيت العالى المغنسيوم فى البيئات البحرية الضحلة ويمثل الشكل الأقل ثباتا وتزيد الثباتية بانخفاض نسبة المغنسيوم. تقع ذوبانية الأراجونيت بين نوعى الكالسيت. يحتوى الأراجونيت على نسب منخفضة جدا من المغنسيوم، ويعود ذلك لنسيجه الذى يفضل كبديل للكالسيوم الأيونات الأكبر حجما من الكالسيوم كالسترونشيوم (Sr)، فى حين يفضل الكالسيت الأيونات الأصغر من الكالسيوم كالمغنسيوم وغيره من العناصر الأخرى التى يمكن أن تحل محل الكالسيوم.

تعتمد كمية ونوعية العناصر النزرة التى يمكن أن تحل محل الكالسيوم، بمساعدة العضويات، على العديد من العوامل، من أهمها:

- نوعية العضويات المشاركة.
- شكل كربونات الكالسيوم المترسبة
- الخصائص السطحية للجزيئات
- درجة الحرارة
- التركيب الكيميائى للماء.

الدولوميت dolomite

صخور الدولوميت هى كربونات الكالسيوم والمغنسيوم المزدوجة. تنتظم كاتيونات الكالسيوم $(Ca)^{2+}$ والمغنسيوم $(Mg)^{2+}$ فى البنية البلورية بالتبادل مع الأنيون المركب $(CO_3)^{2+}$ على التوالى، وبانتظام فى مستويات بلورية لنسيج يشبه نسيج كلوريد الصوديوم

(NaCl) مع بعض من التحوير. تمثل صخور الدولوميت أحد الصخور الرسوبية واسعة الانتشار، والتى توجد فى الطبيعة فى أطوار متعددة الأعمار تمتد من حقب ما قبل الكمبرى وحتى الحقب الثلاثى (Tertiary). غير أنه لم يتم العثور على الدولوميت فى الرسوبيات الحديثة العمر.

تشكل كيفية تكون صخور الدولوميت لغزا تدور حوله العديد من علامات الاستفهام. فلم تنجح المحاولات العديدة التى أجريت للتعرف على آلية ترسيب الدولوميت من محاليل تحتوى على مكوناته الأساسية، فى الإجابة على العديد من هذه الاستفسارات. وقد أمكن تحضير الدولوميت معمليا فى درجات عالية من الحرارة لا يمكن توافرها فى بيئات الترسيب التى تم العثور على الدولوميت بها. لذلك فهناك اعتقاد سائد أن الدولوميت ليس متكونا أوليا بل تكون بالإحلال التدريجى للكالسيوم بوساطة المغنسيوم أثناء تبلور معادن الكالسيت والذى يمكن التعبير عنه كما يلى:

$$2\ CaCO_3 + [Mg]^{2+} \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + \acute{y}\ [Ca]^{2+} \qquad (19-6)$$

ويعتقد أن مصدر المغنسيوم هنا هو مياه البحر الملامسة للصخور الجيرية أو محاليل أخرى غنية بالمغنسيوم توغلت داخل هذه الرسوبيات.

لم تظهر التحاليل الكيميائية للصخور الجيرية أية اختلافات جوهرية (جدول6-3)، فالأحجار الجيرية الدقيقة الحبيبات (الحجر الجيرى الليثوجرافى) المتكونة من الكربونات التى فى حجم الطين، والأحجار الجيرية الحاوية على بقايا عضوية متحجرة (الحجر الجيرى الحفريتى)، والملتحمة بوساطة بلورات خشنة من الكالسيت، والحجر الجيرى البطروخى، المتكون من حبيبات مستديرة غير عضوية تمسكها مادة لاحمة من الكالسيت، كل هذه الأنواع، المختلفة فى أنسجتها وأسمائها، لا تظهر أية اختلافات كيميائية جوهرية، فأكسيد الكالسيوم (CaO) وثانى أكسيد الكربون (CO_2) هما المكونان الرئيسان لهذه الصخور. تعود النسب الضئيلة من المغنسيوم والمنجنيز والحديد الظاهرة فى الجدول، وكذلك بعض من الباريوم والسترونشيوم إلى بعض الشوائب التى لا تخلو منها مثل هذه الأنواع من الرسوبيات. لكن وكما يبدو لنا من الجدول المشار إليه أعلاه فإن أكثر هذه العناصر ارتباطا

هو المغنسيوم، وذلك بسبب إمكانية إحلاله محل الكالسيوم، والذى إذا زادت نسبته تكون صخر الدولوميت. يطلق على رسوبيات كربونات الكالسيوم دولوميت إذا كانت تحتوى على نسبة تزيد عن 19% MgO وكل صخر جيرى يحتوى على أكثر من 50% دولوميت يسمى صخر دولوميتى dolstone. من العناصر الأخرى التى لوحظ وجودها فى تحاليل الأحجار الجيرية السليكون والألومنيوم والبوتاسيوم، والتى يرجع مصدرها إلى احتواء هذه الصخور على شوائب سليكاتية. أما بالنسبة للعناصر الثانوية والمبينة قيمها فى جدول 6-6، فإن وجود أو عدم وجود البعض منها له مدلولاته المفيدة فى التعرف على تاريخ تكون هذه الصخور. فارتفاع نسبة المنجنيز، وخاصة فى صخور الدولوميت [أعلى من 1000 جزء من المليون ج م م (ppm)]، يعنى أن الترسيب حدث فى أحواض مغلقة. كما سبق وأن أكد كل من فلوجل ويديبوهل (Fluegel and Wedepohl 1967) على أهمية السترونشيوم (Sr) فى التعرف على تاريخ تطور الصخور الكربوناتية. فمعامل انتشار السترونشيوم فى الكالسيت (أيا كان نوعه، سواء المترسب من مياه البحر أو المتحول عن الأراجونيت) فى نظام مفتوح مع مياه البحر يساوى 0.1 % Sr فى حين تساوى هذه القيمة للمياه العذبة 0.2 % Sr. أما فى الأنظمة الأخرى فإن هذه النسبة يمكن أن تصل إلى قيم أعلى من ذلك. ويرتبط وجود العدد الأكبر من العناصر الثانوية والنزرة بالجزء الطينى الموجود فى أغلب الصخور الجيرية، والذى يمكن أن تصل نسبته أحيانا إلى 13 % من مجموع المكونات. أكثر المعادن الطينية وجوداً فى الصخور الجيرية معدن الإلّيت. وقد لوحظ من واقع التحاليل الكيميائية للصخور الجيرية وجود علاقة بين البوتاسيوم وعناصر مثل Tl, P, Ba, Rb وتمتد هذه العلاقة إلى عناصر أخرى مثل Zn, Ti, V, Cr, Ni, Ga, B, Sn, Mn, Fe فالجزء الطينى يعتبر هنا حاملاً وحاميًا فى نفس الوقت لمثل هذه العناصر.

رسوبيات الكربونات الأخرى

بالإضافة إلى كربونات الكالسيوم، هناك العديد من المعادن الكربوناتية الأخرى التى يمكن ترسبها من مياه البحر. وكما هو الحال بالنسبة لكربونات الكالسيوم، فإن ترسب الأنواع

المتعددة من المعادن الكربوناتية الأخرى يعتمد كذلك على حالة الاتزان الممثلة فـي معادلـة التـفاعل التالية:

$$MCO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrow [M]^{2+} + 2\,[HCO_3]^- \qquad (20-6)$$

ويعنى ذلك تعرض جميع هذه الرسوبيات للذوبان فى وجود حمض الكربونيك، وتبلورها مـن السوائل التى تـنخفض فيها نسبة حمض الكربونيك. ويمكن إحلال (M) فى المعادلة المبينـة أعلاه بأحد عناصر الحديد (Fe) أو المنجنيز (Mn) أو السترونشـيوم (Sr)، ويطبـق عليـها جميعا كل الخصائص الكيميائية التى سبقت مناقشتها بالنسبة لكربونات الكالسيوم [مثل ارتفـاع حاصل الإذابة (نتيجة لارتفاع تركيز ثانى أكسيد الكربون أو لانخفاض درجـــة الحــرارة أو ارتفاع الضغط أو تحلل المواد العضوية) أو انخفاضه (فى حالة زوال ثانى أكسيد الكربـــون بوساطة التسخين أو تخفيف الضغط أو إضافة قلوى أو نتيجـــة لنشـــاط التمثيـل الضوئـــى للنباتات)]. من بين الرواسب الكربوناتية التى تحظـــى بأهميـــة خاصـــة كربونـــات الحديـــد والمغنسيوم.

كربونات الحديد (السيدريت siderite)

يترسب السيدريت من مياه البحر فى حالة احتواء هذه المياه على كميات وفيرة مـــن الحديد وفى وجود أيونات الكربونات [$(HCO_3)^-$ و $(CO_3)^{2-}$]، أو عندما يتعـــرض محلـــول يحتوى على حديد و كربونات للتبخير أو ارتـــفاع لأسه الهيدروجينى (يصبح قلويا)، بمعنـــى آخر عندما تتحرك حالة الاتزان لناحية الشق الأيسر من معادلة الاتـــزان 6-19 الموضحـــة أعلاه.

تعتبر كربونات الحديد (السيدريت) من الرسوبيات الكربوناتية قليلة الانتشار، ويعـــود السبب فى ذلك إلى تعرض الحديد، المتحرر من الصخور النارية، بوساطة عمليات التجويـــة الكيميائية، للترسيب مباشرة على السطح أو بالقرب منه كهماتيت hematite، الأمر الذى يقود إلى انخفاض نسبة الحديد فى أغلب المياه السطحية وعدم تمكنه من الوصـــول إلـــى بيئـــات الترسيب. هناك حالات غير عادية يتم فيها ترسيب كميات كبيرة من السيدريت بسبب:

- وجود مصدر إمداد كبير لأيونات الحديدوز لأى سبب من الأسباب

- طبيعة البيئة المختــزلة، بسبب وجود كميات كبيرة من المواد العضوية، التى لا تسـمح للحديد المحرر بالترسب مباشرة فى المناطق التى حدثت بها عمليات التجوية الكيميائية.

وهناك علاقة بين السيدريت وأكسيد الحديد تـتمثل فى المعادلة التالية :

$$2\,H_2O + 2\,FeCO_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \;=\; Fe_2O_3 + 2\,H_2CO_3 \qquad (21\text{-}6)$$

توضح هذه المعادلة حالة الاتزان بين النوعين من المعادن. وكما نلاحظ تميل حالة الاتــزان إلى ناحية الشق الأيمن من المعادلة فى حالة وجود الأكسجين الحر بوفرة (أى فـــى البيئــات العالية الأكسدة)، كما تميل إلى الناحية اليسرى فى حالة وفرة المواد العضوية التـــى تـــقوم باســتـنفاد هذا الأكسجين. إلى جانب الأكسجين، هناك عامل الأس الهيدروجينى الذى يلعـب دوراً أساسيا فى عمليات الترسيب لرسوبيات كربونات الحديد، فينحصر ترســب الســيدريت على البيئات المتعادلة إلى القلوية، كما يمكن أن يترسب من محاليل حمضية ضعيفة وذلك فى حالة واحدة فقط وهى ارتــفاع نسبة الحديدوز الذائب فى الماء.

كربونــــــات المغنسيوم

تعتبر عمليات تكون كربونات المغنسيوم أكثر تعقيدا من عمليـــات تكــون المعـــادن الكربوناتية الأخرى، حيث تـتكون فى بداية هذه العمليات هيدروكسيدات ثابتة بعض الشىء. فعند إضافة ثانى أكسيد الكربون إلى المغنسيوم فى الظروف العادية يتكــون أولا المغنســيت المـــائى hydromagnesite ($MgCO_3.3H_2O$) أمـــا كربونـــات المغنســـيوم (المغنســـيت) magnesite ($MgCO_3$)، فإن الاعتـــقاد السائد بشأنها أنها لا تتكون إلا فى درجات الحـــرارة العالية، وذلك بالتغير البطيئ لأنواعه المتميئة. يمكن ترسب كربونات المغنسيوم كذلـــك مـــن الينابيع الملحة الساخنة hot brines التى ترتـــفع بها النسبة Mg/Ca، كما لوحظ ظهورها فـى مناطق التجوية الكيميائية للصخور التى ترتـــفع فيها نسبة المغنسيوم مثـــل الضخـــور فـــوق المافية. لكن الاعتـــقاد السائد أن النواتج الأولية فى جميع هـــذه الحـــالات هـــى كربونـــات المغنسيوم المتميئة، التى تـــتغير مع مرور الزمن إلى مغنسيت.

الترسبات الملحة (المتبخـــــرات evaporites)

تشكل الترسبات الملحة (المتبخرات) الناتجة عن تبخر مياه البحر أهمية خاصـــة فـــى جيوكيمياء الصخور الرسوبية، وذلك لكونها أحد الرسوبيات الممكن تطبيق ظروف ترســـيبها معمليا. وهناك العديد من الدراسات التى أجريت للتعرف على آلية ترسيب المواد الذائبة فـــى المحاليل المائية المتـــنوعة.

تحتوى مياه البحر على خليط من الأنيونات والكاتيونات الذائبة. ويشـــكل كـــل مـــن الصوديوم والكلور أهم عنصرين بهذه المياه. ويقود تبخر مياه البحر إلـــى ترســـب الـــهاليت عندما يصبح حاصل النشاط الأيونى أكبر من حاصل الإذابة K_{sp} والذى يســـاوى لكلوريـــد الصوديوم فى درجة حرارة 25 °م 38 [K_{sp}=38]. الأيونات الرئيسة الأخرى فى مياه البحـــر هى أيونات كل من الـــ Ca^{2+} - Mg^{2+} و الـــ K^{+} إلى جانب أيونات الكبريتـــات المركبـــة $(SO_4)^{2-}$ وأيونات الكلور (Cl^{-}) ونسب متفاوتة من العناصر الثانوية، لذلك يقود التبخر الكامل لمياه البحر إلى ترسب أنواع متعددة من المعادن المتكونة من هذه الأيونـــات. فتترســـب أولا كربونات الكالسيوم التى تـــتصف بثابت حاصل إذابة [8.35] أقل بكثير من ثـــابت حـــاصل الإذابة لمعدن الهاليت. بعد ترسب كربونات الكالسيوم، والمتبوعة ربما بترســـب كربونـــات الكالسيوم والمغنسيوم المزدوجة، يبدأ ترسب كبريتات الكالسيوم (الجبس) ($CaSO_4.2H_2O$) gypsum الذى يفـــقـــد بارتـــفاع درجة الحـــــرارة، محتـــواه مـــن المـــاء ويتحـــول إلـــى أنهيدريت ($CaSO_4$). يتصف الجبس كذلك بثابت حاصل إذابة (4.5) أقل بكثير مـــن ثـــابت حاصل الإذابة لكلوريد الصوديوم. يلى ترسب كبريتات الكالسيوم، ومع استمرار تعرض مياه البحر للتبخير، ترسب كلوريد الصوديوم (NaCl)، أكثر أملاح البحر شيوعا. ولقد أظهـــرت التجارب المعملية على محاليل مائية تـــشبه فى تركيبها تركيـــب ميـــاه البحـــر أن كلوريـــد الصوديوم يبدأ فى الترسب قبل توقف ترسب كبريتات الكالسيوم التى تستمر فى الترسب إلـــى جانب الهاليت، ثم يبدأ بعد ذلك ترسب البولي هاليت. ويعرض جـــدول 6–10 أهـــم معـــادن رسوبيات المتبخرات وصيغها الكيميائية العامة.

تعتبر الأملاح التى تحتوى على بوتاسيوم ومغنسيوم أقل شيوعا، حيث يمتز الجزء الأكبر من البوتاسيوم بوساطة المعادن الطينية، كما يستهلك أغلب المغنسيوم فى تكوين الدولوميت فى المراحل المبكرة من مراحل الترسيب.

بخلاف التوقعات النظرية فإن الاحتمال الأقوى أن الأنهيدريت لا يتكون فى تتابعات الرسوبيات الحديثة كمعدن أولى، وإنما يظهر أولا، وبدلا منه فى الحالات التى يتوقع ظهوره بها، الجبس كمعدن غير مستقر، والذى يتحول فيما بعد بانتزاع مائه بفعل الحرارة والضغط إلى أنهيدريت. إذًا يمكن القول أن الأنهيدريت هو الشكل المستقر لكبريتات الكالسيوم الذى يتكون بالإحلال محل الجبس أثناء عمليات التصلب والتحجر.

جدول 6–10 التركيب الكيميائى لمعادن المتبخرات البحرية

جبس	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
أنهيدريت	Anhydrite	$CaSO_4$
هاليت	Halite	$NaCl$
بولى هاليت	Polyhalite	$K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2\,H_2O$
بلودايت	Bloedite	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
ابسوميت	Epsomite	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$
كيانيت	Kainite	$KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O$
هكساهيدريت	Hexahydrite	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
كيسرايت	Kieserite	$MgSO_4 \cdot H_2O$
كارناليت	Carnallite	$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$
بيشوفيت	Bischofite	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$

أشارت الدراسات المعملية وحسابات الديناميكا الحرارية إلى تغير تتابع اتزان ترسيب المتبخرات من مياه البحر بتغير درجة التبخير، وذلك بسبب علاقة الاتزان بين الجبس والأنهيدريت، ففى حين يتوقع، من الناحية النظرية، أن يتكون تتابع التبخير فى درجة حرارة 25 °م من جبس– أنهيدريت وأنواع مختلفة من أملاح البوتاسيوم والمغنسيوم إلى جانب كربونات الكالسيوم، المتكونة فى المراحل المبكرة، نلاحظ اختفاء الجبس عندما تتخطى درجة حرارة التبخير 50 °م.

مراجع الباب السادس

Berner, R. A. (1971) *Principles of Chemical Sedimentology*. New York: McGraw-Hill Book Co.

Brownlow, A. (1979) *Geochemistry*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc.

Bunsenberg, G. E. and Clemency, C. V. (1976) The dissolution kinetics of feldspar at 25 °C and 1 atm CO_2 partial pressure, *Geochim. Cosmochem. Acta*, 40: p. 41-49.

Connor, J. J. and Shacklette, H. T. (1975) Background Geochemistry of some Rocks, Soils, Plants and Vegetables in the Conterminous United States, *U. S. Geol. Survey Profess. Paper* **574-F** (168 p.)

Fluegel, H. W. and Wedepohl, K. H. (1967) Strontium distribution in upper Jurassic carbonate rocks of the northern Limestone Alps: a contribution to the diagenesis of carbonate rocks, *Contrib. Mineral. Petrology,* 14: p. 229-249 (in German).

Goldich, S. S. (1938) A study in rock weathering. *J. Geol.* **46**: 17-58.

Grim, R. E. (1968) *Clay Mineralogy*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill Book Co.

Krauskopf, K. B. (1979) *Introduction to Geochemistry*. 2nd ed. Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, Ltd. International Student Edition.

Mason, B. and Moore, C. B. (1982) *Principles of Geochemistry*, 4th ed. New York: John Wiley & Sons,

Park, C. F. and MacDairmid, R. A. (1975) *Ore deposits*. 3rd ed. San Francisco: W. H. Freeman and Company.

Pettijohn, F. J. (1975) *Sedimentary Rocks*. 3rd ed. N.Y.: Harper & Row.

Trudinger, P. A., Lambert, I. B. and Skyring, G. W. (1972) Biogenic sulfide ores: a feasibility study. *Econ. Geol.* **67**: 1114-1127.

لاتنسي الدعاء والصلاه ع النبي❤

الباب السابع

جيوكيمياء الصخور المتحولة

- ظاهرة التحول
- عوامل التحول
- تقسيم الصخور المتحولة
- التركيب المعدنى للصخور المتحولة
- التفاعلات التحولية: أنواعها ونواتجها
- مفهوم السحنة المتحولة
- التحوال كنوع من التحول
- التحول الفائق
- سلوك العناصر النزرة خلال عمليات التحول

ظـــاهرة التحول

تُشكل الصخور المتحولة إطارا جيدا لدراسة التغيرات والتفـــاعلات الفيزيقوكيميائيـــة التـــى تتعرض لها الصخور الرسوبية والنارية نتيجة لتغيرات واسعة المدى فى الحرارة والضغـــط فى البيئة من حولها تحت سطح الأرض. ويمكن مشاهدة ظـــاهرة التحـــول فـــى الصخـــور الملاصقة للمحقونات النارية الكبيرة، حيث تحدث تغيرات ملحوظة فى الألوان والأنسجة، قـد يصحبها ظهور معادن جديدة، فتتحول مثلا صخور الطفلة والحجر الرملى إلى صخور أكـثر تماسكا وصلابة، ويتعرض الحجر الجيرى بسبب عمليات التحول إلى إعادة تبلـــور لمعادنـــه ويتحول إلى رخام خشن الحبيبات. ويمكن مشاهدة نفس الظاهرة على نطاق أوسع فى أمـــاكن شاسعة الامتداد بعيدة عن أى محقونات أو أنشطة نارية مع ظهور اختلافـــات فـــى مظـــاهر التحول، فنرى مثلا صخر الطفلة وقد تحول إلى إردواز أو شست الميكا، وصخـــر البـــازلت وقد تحول إلى شست الكلوريت أو شست الأمفيبول أو إلى صخر الأمفيبوليت.

ويمكن تعريف ظاهرة التحول بأنها استجابة تجمع معدنى (صخر مثلا) مســـتقر، وصل إلى حالة الاستقرار التى هو عليها فى ظروف بيئية معينة من الضغط والحرارة، إلـــى التغيرات التى تحدث فى البيئة من حوله، وتعرضه لإعادة تشكله معدنيا أو نسيجيا أو كلاهمـا معا، بحيث يصبح مستقرا ومتلائما مع الظروف البيئية الجديدة. وتجدر الإشارة إلى أن عملية إعادة التشكل تتم بشكل رئيس بتفاعلات فى الحالة الصلبـــة، أى دون أن يحـــدث انصـــهار وإعادة تبلور لمكونات الصخر. الدليل على ذلك هو احتفاظ معظم هذه الصخـــور بأنســـجتها الأصلية مثل احتفاظ صخور الإردواز والكوارتزيت بـــالتطبق stratification الســـابق فـــى صخرى الطفلة والحجر الرملى على التوالى، واحتفاظ الرخام ببعض الأحافير التى توجد فـــى صخر الحجر الجيرى الأصلى، واحتفاظ بعض الحمم المتحولة ببعض الأنسجة الأصلية مثـــل النسيج السماقى أو الفقاعى أو التركيب الانسيابى.

ويمكن النظر إلى بيئات التحول على أنها بيئات وســـط بيـــن بيئـــات العمليـــات المكونة للصخور الرسوبية عند سطح الأرض فى ظروف منخفضة الحرارة والضغط وبيئات العمليات المكونة للصهارة التى تعطى الصخور النارية، والتى تتم عادة تحت ظروف مرتفعة

الحرارة والضغط فى أعماق الأرض. ولا يوجد حد فاصل يحدد الظروف البيئية التى يتكون عندها أىٌّ من أنواع الصخور الثلاثة حيث يحكم هذه الظروف ثلاث عوامل فيزيقية متداخلة هى الحرارة والضغط ووجود موائع أو محاليل من مكونات الصخر المتحول.

عوامل التحول

الحرارة

تُعد الحرارة أكثر العوامل تأثيرًا فى تحديد الظروف البيئية لعمليات التحول، ومع ذلك فلا توجد درجات حرارة معينة يبدأ أو ينتهى عندها تكون الصخور المتحولة، ولكن يمكن تقدير مدى معين لدرجات الحرارة العليا التى تنتهى عندها عملية التحول ويبدأ عندها عملية تكون الصهارة. هذا المدى هو الذى تتم فيه عمليات الانصهار لمكونات الصخر المتحول على نطاق واسع، وينحصر فى أغلب الأحوال بين درجات حرارة 600 و850 مئوية فى وجود ضغط مائى معقول. أما فى حالة غياب الموائع أو كون الصخر مكونا من معادن مافية غير مائية، فبالإمكان أن ترتفع حرارته إلى أكثر من 1000درجة مئوية دون حدوث انصهار. كذلك يمكن تقدير مدى معين لدرجات الحرارة الدنيا التى تبدأ عندها عمليات التحول وتنتهى عمليات التصخر diagenesis فيما بين درجات حرارة 100 و150 مئوية. تجدر الإشارة إلى أن المدى الأخير لا يحظى بقبول كثير من الجيولوجيين بسبب ما يلاحظ أحيانا من أن كثيرا من الصخور الرسوبية، التى تستخرج لبيا من أعماق سحيقة أثناء عمليات الحفر والتنقيب عن البترول، لا تظهر فيها أى أثر لأىٍّ من أنواع التحول، رغم وصول درجات الحرارة السائدة فى تلك الأعماق إلى حوالى 200 درجة مئوية. وعموما، فإن الحرارة السائدة لا تؤثر فقط على استقرارية المعادن المختلفة ولكنها تؤثر أيضا على معدلات وسرعة التفاعلات الكيميائية، والتى عادة ما تتزايد سرعتها بارتفاع درجة الحرارة.

هناك مصدران أساسيان للحرارة المتسببة فى عمليات التحول؛ **الأول** ناتج عن الزيادة الطبيعية لدرجة الحرارة مع العمق، وهو ما يعرف بالتدرج الحرارى الأرضى geothermal gradient، وهو ارتفاع يتراوح بين 10 و 30 درجة مئوية لكل كيلو متر

عمق. والثانى ناتج عن تداخل المحقونات النارية فى الأرض، ومن الطبيعى أن يزيد معدل التدرج الحرارى فى مناطق تداخل هذه المحقونات النارية فى الأعماق، وبالتالى فإن الصخور المجاورة لتلك المحقونات تتعرض لمزيد من الحرارة، أى إن الصهارات المحقونة تصبح مصدرا ثانيا للحرارة. يلاحظ أن التحلل الإشعاعى للعناصر المشعة مثل اليورانيوم والثوريوم والبوتاسيوم يعد أحد أهم مصادر الطاقة الحرارية الداخلية للأرض، ولكن هذه الطاقة لا تعد من الأسباب المباشرة لعمليات التحول، ذلك أننا نلاحظ أن صخور الجرانيت والبركانيات الفلسية وهى الأكثر ثراء بهذه العناصر المشعة، لا تتحول إلا على أعماق سحيقة نتيجة زيادة معدل التدرج الحرارى الناتج عن الانتقال الحرارى من النطاقات الداخلية للأرض.

الضغط

يعد الضغط العامل الفيزيقى الثانى بعد الحرارة. فمن المعروف، أن عمليات التحول تتم تحت سطح الأرض على أعماق متفاوتة، ولكن بحد أدنى بضع مئات من الضغط الجوى الناتج عن ثقل الصخور التى تعلو هذه الأعماق. ويقدر العمق الأقصى الذى تنشأ عنده الصخور المتحولة بما لا يزيد عن ثلاثين كيلو مترا، وهو ما يعادل ضغطًا يساوى حوالى عشرة آلاف جوى أو عشرة كيلو بار. أما بعد هذا العمق، فغالبا ما يحدث انصهار للصخر الأصلى ويخرج الناتج من عداد الصخور المتحولة.

ويفرق الجيولوجيون بين نوعين من الضغط تتعرض لهما الصخور؛ **الأول** الضغط المحيط confining pressure ويكون متساويا من كافة الاتجاهات. **والثانى** الضغط الذى يختلف فى شدته من اتجاه إلى آخر ويسمى الضغط الموجه directed pressure .. ينتج النوع الأول من ضغط الصخور الأعلى والمحيطة، وهو شبيه بالضغط السائد فى الكيانات السائلة مثل ما يتعرض له جسم موجود فى أعماق ماء البحر والذى يطلق عليه الضغط الهيدروستاتى hydrostatic pressure، ويشير إلى تساوى الضغط من كافة الاتجاهات، وهو اصطلاح استخدمه بعض الجيولوجيين حتى فى تعريف الضغط المنتظم الواقع على الصخور، فى حين عدله البعض الآخر وأطلقوا عليه الضغط الليثوستاتى lithostatic

pressure، ويعنى الضغط الناتج من ثقل عمود صخرى. النوع الثانى من الضغط يكون غير متساوى القوة فى الاتجاهات المختلفة. ويستخدم كثير من الجيولوجيين كلمة الإجهاد stress، للإشارة إلى هذا النوع من الضغط، والذى ينتج عنه كثيرًا من التراكيب والأنسجة الصخرية، مثل الطيات، وبعض أنواع الصدوع، والتفتيت أو التحويل إلى حبيبات دقيقة، وانتظام المعادن فى اتجاهات معينة. ينتج هذا النوع من الضغط نتيجة العمليات المرتبطة ببناء الجبال كما يحدث عندما تنضم أو تتصادم الألواح القارية.

لا يستطيع الجيولوجى أن يحدد درجة الحرارة أو الضغط الذى حدث عنده التحول فى الحقل، ولكن بإمكانه استخدام بعض الصفات الصخرية لاستنتاج بعض الظروف التى حدث فى ظلها التحول، فتدل خشونة الحبيبات مثلا على حدوث التحول عند حرارة أعلى من تلك التى يتكون عندها صخر دقيق الحبيبات. ووجود معدن البيوتيت يشير إلى حرارة تكوُّن أعلى من حرارة تكوُّن معدن المسكوفيت، وكذلك الهورنبلند فحرارة تكونه أعلى من حرارة تكوُّن الأكتينوليت، وهكذا.

ويمكن باستخدام مثل هذه الصفات المعدنية أو النسيجية تقسيم الصخور المتحولة على أساس الحدود التقريبية للحرارة والضغط السائدين أثناء عمليات التحول، وهو ما سنعرضه فى القسم التالى من هذا الباب. وهناك طرق حديثة تعتمد على اختبارات وفحوص معملية يمكن باستخدامها تقدير درجات الحرارة والضغط التى عندهما تكوّن الصخر المتحول بصورة أكثر تحديدا. وتعتمد هذه الطرق على دراسة إعادة توزيع بعض العناصر والنظائر بين المعادن المتصاحبة coexisting وعلى تركيب ونوع ودرجة الامتلاء لمكتنفات الموائع fluid inclusions فى تلك المعادن.

الموائـــــــــع

تتحكم الموائع إلى درجة كبيرة فى معدل تفاعلات التحول وطبيعتها، فوجودها أو غيابها بين حبيبات الصخر له أثره المباشر فى تحديد درجة الحرارة التى يبدأ عندها التفاعل أو التحول. ورغم أن حدوث تفاعلات متحولة فى غيبة هذه الموائع، عن طريق التفاعل الانتشارى diffusion reaction بين المواد الصلبة يعد أمرا ممكنا من الناحية النظرية، إلا

أن بطء مثل تلك التفاعلات خاصة بين المعادن السليكاتية، حتى على مستوى الزمن الجيولوجى، يجعله أمرا مستبعدا من الناحية الفعلية. وتعود أهمية الموائع إلى أنها تسهل عملية انتقال العناصر بين المعادن المختلفة، وبالتالى إحداث التغيرات الكيميائية المصاحبة للتحول سواء على مستوى المعادن أو الصخر، وسواء ظل التركيب الكيميائى للصخر ككل ثابتا أم تعرض لبعض التغيرات. كما تتطلب بعض المعادن السليكاتية المائية، أى تلك التى تحتوى علي مجموعة الهيدروكسيل فى بنيتها، وجود بعضٍ من الماء حتى تتمكن من الاحتفاظ ببقائها أو استقرارها.

ويرجع وجود هذه الموائع إلى مصدرين رئيسين: **أولهما** الماء المتبقى فى الفراغات التى بين الحبيبات أو كأغشية على سطحها فى أعقاب عمليات التصخر، **والثانى** هو الماء وثانى أكسيد الكربون الموجود داخل البنية البلورية للمعادن، والذى يمكن أن يتسرب منها نتيجة تصدعها تحت تأثير الضغط والحرارة المرتفعين. وقد يحدث أحيانا إضافة بعض الموائع التى تُشتق من الصخور المجاورة أو التى تتصاعد كأبخرة من صهارة متبردة تسفل الصخر المتحول.

تقسيم الصخور المتحولة

تقسم الصخور المتحولة عادة على أساس التجمعات أو الصحبة المعدنية التى يعتمد تحديدها أساسا على الدراسات المجهرية، أما من الناحية النشئية فهناك تقسيم بسيط استخدمه كراوسكوف (Krauskopf 1979) من المفيد إيضاحه من الزاوية التى تخدم هذا الفصل. فمن المشاهدات الحقلية يمكن تقسيم الصخور المتحولة إلى قسمين:

1) *صخور متحولة حراريا*

وهى التى توجد بجوار أسطح تماس الصخور النارية المتداخلة. هذه الصخور تكون عادة على هيئة كتل غير متورقة unfoliated، أى تفتقد اتجاها معينا للمكونات المعدنية، مما يوضح أن الضغط الذى تعرضت له كان ضئيلا أو متوسطا ومن النوع المنتظم

(ضغط صخرى). وباستثناء فقدان الماء أو بعض المواد المتطايرة الأخرى، فإن هذه الصخور تظل محتفظة فى أغلب الأحيان بمكوناتها الأصلية (أى تظل متماثلة أو متناظرة كيميائيا isochemical مع الصخر الأصلى) مع تعرضها لإعادة تشكل لمعادنها الأصلية وتوزيع للعناصر فيما بينها بما يتلاءم مع درجات الحرارة التى تعرضت لها. وقد يحدث أحيانا أن تنتقل بعض المكونات الكيميائية من الأجسام النارية المتداخلة إلى الصخور المجاورة وظهور معادن جديدة غنية بالبورون والفلورين والكلورين والكبريت والصوديوم نتيجة لذلك، ويعرف هذا النوع بالتحول النيوماتوليتى pneumatolytic. وقد يحدث أيضا تفاعل بين الصهارة المتداخلة وصخر مجاور مثل الحجر الجيرى فينتج صخر جديد يسمى سكارن skarn يتكون من المعادن الكلسليكاتية مع بعض كبريتيدات الحديد والزنك والرصاص والنحاس والتى قد تصل تركيزاتها فى بعض المناطق إلى المستوى الذى يسمح باستغلالها اقتصاديا.

2) *صخور متحولة إقليميا*

وهى التى تغطى مساحات شاسعة ولا تظهر بالضرورة علاقة حقلية بجسم نارى متداخل، ولكنها تتكون نتيجة دفن الصخور لمدد زمنية طويلة وفى أعماق سحيقة. وتظهر المعادن المكونة لهذه الصخور، خاصة معادن الميكا والأمفيبول، توجها أو اتجاها مفضلا فتنتظم رقائق الميكا فى أسطح متوازية أو ما يعرف بالتورق foliation ومعادن الأمفيبول المنشورية فى خطوط متوازية أو ما يعرف بالتخطط lineation، مما يوضح أن الضغط السائد أثناء عملية التحول كان من النوع الموجه. وتتراوح التغيرات الكيميائية المصاحبة لهذا النوع من التحول بين تغيرات محدودة نتيجة انتشار العناصر وإعادة توزعها لمسافات قصيرة جدا لا تتعدى بضع ميليمترات، مما يجعل التغير من النوع المتماثل كيميائيا، وبين تغيرات كبيرة وملموسة فى التركيب الكيميائى للصخر الأصلى نتيجة لإضافة مواد جديدة. وتحدث مثل هذه الظواهر فى الحالات التى يتعرض الصخر فيها لاجتياح من محاليل أو موائع مرتفعة الحرارة تتسبب فى تحريك مكونات الصخر الأصلية وإعادة تسكينها على نطاق واسع. وتشير التحاليل الكيميائية للصخور المتحولة (خاصة منخفضة الرتبة) إلى احتفاظ كثير منها بتركيبه الكيميائى الأصلى، فى حين تظهر الصخور عالية الرتبة، مثل

النيس والميجماتيت، حدوث تغيرات ملموسة وانتقالاً للمكونات الكيميائية على نطاق واسـع، حتى إن بعض العلماء أرجع تكون صخر الجرانيت فى بعض المناطق لهذه العملية.

ويندرج تحت هذين القسمين من الصخور المتحولة أقسام أخرى فرعيـة كثيرة تتشعب، إما على أساس التركيب الكيميائى، أو على أساس التغيرات المعدنية الناتجـة عـن التغيرات فى الضغط والحرارة، وهو ما يعرف بالتقسيم السحنى، وهو ما سنعرض لـه فـى جزء السحنات المتحولة.

التركيب المعدنى للصخور المتحولـــة

تقوم الصخور عند تعرضها إلى تحول بالضغط والحرارة بإعادة تشكيل لمكوناتـها المعدنية، وذلك بإحداث مجموعة متتابعة من التفاعلات التى تعطى تجمعـات أو صحبـات معدنية جديدة فى حالة اتزان واستقرار على مدى محدود من الضغط والحـرارة. وتسـتخدم قاعدة الصنف phase rule كإطار يمكن من خلاله التنبؤ بالحد الأقصى لعدد المعـادن التـى يمكن أن تتكون نتيجة هذه التفاعلات. فمن الناحية النظرية تقول القاعدة إن عـدد الأصنـاف (المعادن) يصل إلى حده الأقصى عندما يكون عدد درجات الحريـة degrees of freedom صفرا، وهنا يكون عدد الأصناف أكثر من عدد المكونـات components (الموجـودة فـى الصخر الأصلى) باثنين، ويعبر عن ذلك بالعلاقة التالية:

$$P = C + 2 - F$$

فإذا استعضنا عن درجات الحرية F بصفر أصبح الحد الأقصى لعدد الأصناف P_{max} هو عدد المكونات C زائدًا اثنين أى

$$P_{max} = C + 2 - 0$$

وتعرف هذه العلاقة باسم قاعدة الصنف المعدنية mineralogic phase rule، وقد اقترحـها جولدشميدت Goldschmidt، وغالبا ما تحمـل اسـمه (كراوسـكوف Krauskopf 1979؛

ماسون ومور Mason & Moore 1982). والمقصود بجعل عدد درجات الحرية "صفرا" هو تثبيت الحرارة والضغط والتركيب الكيميائى أثناء التفاعل. وطبيعي أن مثل هذا الوضع يصعب توافره فى الطبيعة، إذ إن درجات الحرارة والضغط والتركيب الكيميائى دائمى التغير. وحيث إن المعادن الموجودة فى الصخور المتحولة تعكس بالضرورة مثل هذه التغيرات، فإن عددها بالتالى لابد أن يتراوح بين الحد الأقصى المذكور وحد أدنى يقابل عدد المكونات الكيميائية الأصلية. فعلى سبيل المثال، يمكن أن يعطى كيان مُكوَّن من ثلاثة مكونات: هى السليكا والألومينا والجير (SiO_2 ـ Al_2O_3 ـ CaO) عند تحوله عدة تجمعات أو صحبات معدنية تختلف بتغير الحرارة والتركيب مثل سليمانيت ــ أنورثيت ــ كوارتز أو أنورثيت ــ جروسيولاريت ــ كورندم، ويظل الحد الأقصى لعدد المعادن المتصاحبة ثلاثة، مادامت هناك فقط فعاليات لمتغيران (الحرارة والتركيب) فى وقت واحد. وهناك صخور معينة، مثل الطفلة أو الأركوز أو بعض الصخور البركانية، تصل مكوناتها الأصلية إلى ستة أو سبعة مكونات، وبالتالى قد تصل المعادن المتصاحبة إلى أكثر من هذا العدد.

وتتعرض الكيانات الصخرية فى الطبيعة إلى ظروف تؤثر بدرجات متفاوتة على قاعدة الصنف، وبالتالى على نواتج التفاعلات التحولية. فمثلا، يتسبب التشابه الكبير فى الخواص والسلوك الجيوكيميائى لعنصرين مثل الحديد والمغنسيوم فى صعوبات بشأن تحديد عدد المكونات الداخلة فى التفاعل بسبب إحلال أحدهما مكان الآخر فى بنية المعادن بنسب كبيرة التفاوت، مما يترتب عليه اعتبارهما مكونا واحدا وإنقاص عدد المكونات المستقلة بواحد.

هناك أيضا مشكلة المكونات المتطايرة أو الغازية فهى تحسب ضمن المكونات إذا وجدت بكميات صغيرة وتكون محصورة داخل كيان مغلق، أما إذا كانت حرة فى التحرك من وإلى الكيان، فإنه يصبح كيانا مفتوحا، ولا تحسب المادة ضمن المكونات، ولذلك أدخل تعديل على قاعدة الصنف لمقابلة ظرف وجود مكون متحرك أو متحرر لتصبح:

$$P = C - m + 2 - F$$

حيث C هى العدد الكلى للمكونات و m هى عدد المكونات المتحررة. وعلى الرغم من أهمية قاعدة الصنف كإطار يمكن من خلاله التنبؤ نظريا بالحد الأقصى لعدد الأصناف (المعادن) التى يمكن أن تتكون من عدد معين من المكونات الصخرية، إلا أنه من المهم التنبه إلى حقيقة أنه من النادر معرفة عدد المكونات المتحررة التى كانت موجودة وإلى أى مدى اقتربت الظروف السائدة من الكيان المغلق أو الكيان المفتوح، وبالتالى فإن عدد الأصناف (المعادن) التى يمكن التنبؤ بها فى كثير من الأحوال تكون غير دقيقة أو غير مؤكدة. وعموما فالملاحظ أن عدد المعادن التى يتكون منها معظم الصخور المتحولة يكون عادة محدودا للغاية ويكون فى حدود اثنين أو ثلاثة معادن كما فى حالة الأمفيبوليت وشست الكوارتز – ميكا وذلك رغم احتواء الصخر الأصلى على حوالى ستة أو سبعة مكونات أساسية.

وتدل المعادن المتحولة على وصول الصخر إلى حالة من الاتزان وبالتالى إلى حالة استقرار. هذه الحالة تعكس بيئة معينة تحدد ليس فقط بظروف ضغط وحرارة معينة ولكن أيضا بوسط كيميائى محدود (رغم أن معظم المناقشات عن التجمعات أو الصحبات المعدنية تفترض ثبات التركيب الكيميائى وتحصر دلالات المعادن المتحولة فى الظروف الفيزيقية فقط، وهو ما قام عليه تقسيم هذه الصخور إلى رتب). ولكن ما هى الشواهد التى تدل على أن حالة من الاتزان تسود بين صحبة معينة من المعادن المتحولة؟. يمكن الإجابة عن هذا السؤال إما:

1) بإجراء تجارب معملية تحاكى فيها التفاعلات التحولية بين عدد مماثل من المكونات بحيث تكون نواتج التفاعل مماثلة للصحبة قيد الدراسة، غير أن هذا الطريق تكتنفه بعض المشاكل خاصة فيما يتعلق بمحاكاة تركيزات وضغوط المكونات المتطايرة.

2) بجمع الأدلة الصخرية المجهرية عن المعادن المكونة للصحبة، فمثلا يدل اقتصار معادن الصحبة على عدد يقل عن الحد المسموح به من تطبيق قاعدة الصنف على حالة من الاتزان تسود تلك الصحبة، كما أن تكرار معادن معينة دائما فى صحبة واحدة فى عدد كبير من الصخور المختلفة ذات التركيب الكلى المتشابه، وبغض النظر عن عمر هذه الصخور أو مكان نشأتها، يُعد دليلا مؤكدا على أن هذا التجمع يحافظ على نوع من الاتزان والاستقرار.

كما أن عدم ظهور نطاقات مختلفة التركيب داخل معادن البلاجيوكليز والبيروكسين المتحولة، بعكس ما هو شائع بين نفس المعادن فى الصخور النارية- حيث تعكس تلك النطاقات حالة من عدم الاتزان بين المعدن والصهارة أثناء عملية التبريد- ما يمكن أن يفسر بأن هذه المعادن استطاعت فى الظروف التحولية توازن ما بينها وإعادة توزيع عناصرها بطريقة تتلاءم مع الظروف البيئية المحيطة من ضغط وحرارة.

ورغم أن أكثر المعادن المتحولة تبقى مستقرة فى ظروف واسعة المدى من الضغط والحرارة، إلا أن هناك معادن عديدة تكون مستقرة فقط على مدى محدود نسبيا من الضغط والحرارة، ويطلق عليها المعادن الدليلية index minerals. وتلعب هذه المعادن دورا بارزا فى تحديد النطاقات أو الرتب التحولية، كما أنها تستخدم كأساس لتحديد المعادن المتوافقة والمعادن غير المتوافقة داخل الصحبات المعدنية، وهو ما وضع أسس تقسيم الصخور المتحولة إلى سحنات facies يجمع كل منها عددا محدودا ومتوافقا من المعادن يشير إلى مدى معين من الضغط والحرارة، ويعطى جدول 7-1 أهم المعادن المتحولة ذات الدلالة فى تقسيم السحنات.

ويلاحظ أن هناك الكثير من المعادن المتحولة التى لا يعطى وجودها أى أدلة على رتب التحول أو بيئته؛ فمثلا يعتبر الكوارتز والفلسبار البوتاسى من المعادن المستقرة على المدى الكامل لكل ظروف التحول الإقليمى؛ لذلك، فإن وجودهما لا يحدد الضغوط أو الحرارة المحتملة التى تكوّن فى ظروفها صخر متحول معين. على جانب آخر، نرى أن معظم سليكات الحديدومغنسيوم تكون على مدى محدود من الظروف الفيزيقية، لذلك يعتبر كثير منها معادن دليلية ومفيدة فى تحديد رتبة التحول التى ينتمى إليها الصخر المتحول الذى يضمها.

تساعد المعادن الدليلية فى عمل خرائط توضح توزيع الرتب التحولية فى منطقة معينة، إذ يمكن عن طريق تتبعها ورصد توزيعها فى منطقة ما رسم خطوط تصل بين المواقع المتشابهة فى احتواء تلك المعادن، وتسمى هذه الخطوط بخطوط تناظر الرتبة isogrades. يمكن عن طريق هذه الخطوط معرفة الاتجاه الذى تزيد أو تنقص فيه رتبة التحول، وبالتالى يمكن تحديد مصدره.

جدول 7-1 أهم المعادن المتحولة ذات الدلالة فى تقسيم السحنات وتركيبها الكيميائى

اسم المعدن	الصيغة الكيميائية	اسم المعدن	الصيغة الكيميائية
مجموعة الجارنت		**مجموعة الأمفيبول**	
بيروب	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	تريموليت	$Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
الماندين	$Fe_3Al_2(SiO)_3$	أكتينوليت	$Ca_2(Mg,Fe)_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
جروسولار	$Ca_3Al_2(SiO)_3$	جلاوكوفين	$_2Mg_3Al_2(Si_4O_{11})_2(Na\ OH)_2$
سبيسارتين	$Mn_3Al_2(SiO)_3$	أنتوفيليت	$Mg_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
اندالوزيت	Al_2SiO_5	كومنجتونيت	$Fe_6(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
سيليمانيت		**مجموعة الميكا**	
كيانيت	Al_2SiO_5	مسكوفيت	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
شتوروليت	$Fe_2Al_9Si_4O_{23}(OH)$	فلوجوبيت	$KMg_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
كلوريتويد	$FeAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_4$	بيوتيت	$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
مجموعة الإبيدوت		**مجموعة التلك**	
إبيدوت	$Ca_2(Al,Fe''')_3(SiO_4)OH$	تلك	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
كورديريت	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	بيروفيلايت	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
كلينوزويسيت	$CA_2Al_3(SiO_4)_3(OH)$	**مجموعة السربنتين**	
بريهنايت	$Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$	أنتيجوريت	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
بامبيليت	$Ca_2(Al,Mg,Fe'')_3Si_3O_{12}(OH).H_2O$	كريزوتيل	
وسونيت	$CaAl_2Si_2O_8.2H_2O$	**مجموعة الكلوريت**	
مجموعة البيروكسين		كلوريت	$Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$
إنستاتيت هيبرثين	$(Mg,Fe)SiO_3$	**مجموعة السليكا و الفلسبار**	
ولاستونيت	$CaMgSi_2O_6$	كوارتز	SiO_2
ديوبسيد	$CaMgSi_2O_6$	أنورثيت	$CaAl_2Si_2O_8$
جاديت	$NaAlSi_2O_6$	ألبيت	$NaAlSi_3O_8$
أومفاسيت	$(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)Si_2O_6$	فلسبار بوتاسي	$KAlSi_3O_8$

التفـــاعلات التحوليـــة

أنواعـــــها ونواتجـــــها

لما كانت الصخور المتحولة هى نتاج عمليات تحول وتغير كيميائى ــ محدود فى معظم الأحوال ــ لصخور شديدة التباين فى التركيب الكيميائى، سواء كانت من أصل نـارى أو رسوبى، فإننا نتوقع أن يعكس التركيب الكيميائى لتلك الصخور بعد تحولها هـذا التبـاين وبنفس القدر. وتتم عمليات التحول على واحد أو أكثر من الأوجه التالية:

1 – أن تتم التفاعلات التحولية فى الحالة الصلبة دون أية إضافة أو إزاحة لمواد خلاف تلك الموجودة فى الصخر الأصلى.

2 – أن تتم التفاعلات بإضافة أو إزاحة المـــاء hydration or dehydration، فيفقـد الصخر الأصلى مكونه المائى مع ارتفاع درجة الحرارة، أو يتميأ الصخر بإضافة ماء حـــار إليه.

3 – أن تتم التفاعلات بفقدان المواد المتطايرة خاصة ثانى أكسيد الكربون، وهـــو مـــا يسمى بعملية إزالة الكربنة decarbonation.

4 – أن تصحب التفاعلات عمليات أكسدة واختزال نتيجة فقدان الأكسجين فى عمليـــات إنتاج أول أكسيد الكربون من الكربون المختزل والموجود فى الصخر الأصلى.

ولعله من المفيد أن نستعرض فيما يلى ونتتبع معا بعض أمثلة التفاعلات التحولية، وسوف نكتفى فى بعض الأمثلة بذكر المعادن المتفاعلة والناتجة دون ذكر قوانينها أو صيغـها الكيميائية تاركين للقارىء ــ كنوع من التمرين ــ إعادة كتابة هذه التفاعلات مستعينا بالصيغ الكيميائية للمعادن المتحولة المذكورة فى جدول 7–1 أو بالحصول عليها من أى مرجع لعلـم المعادن:

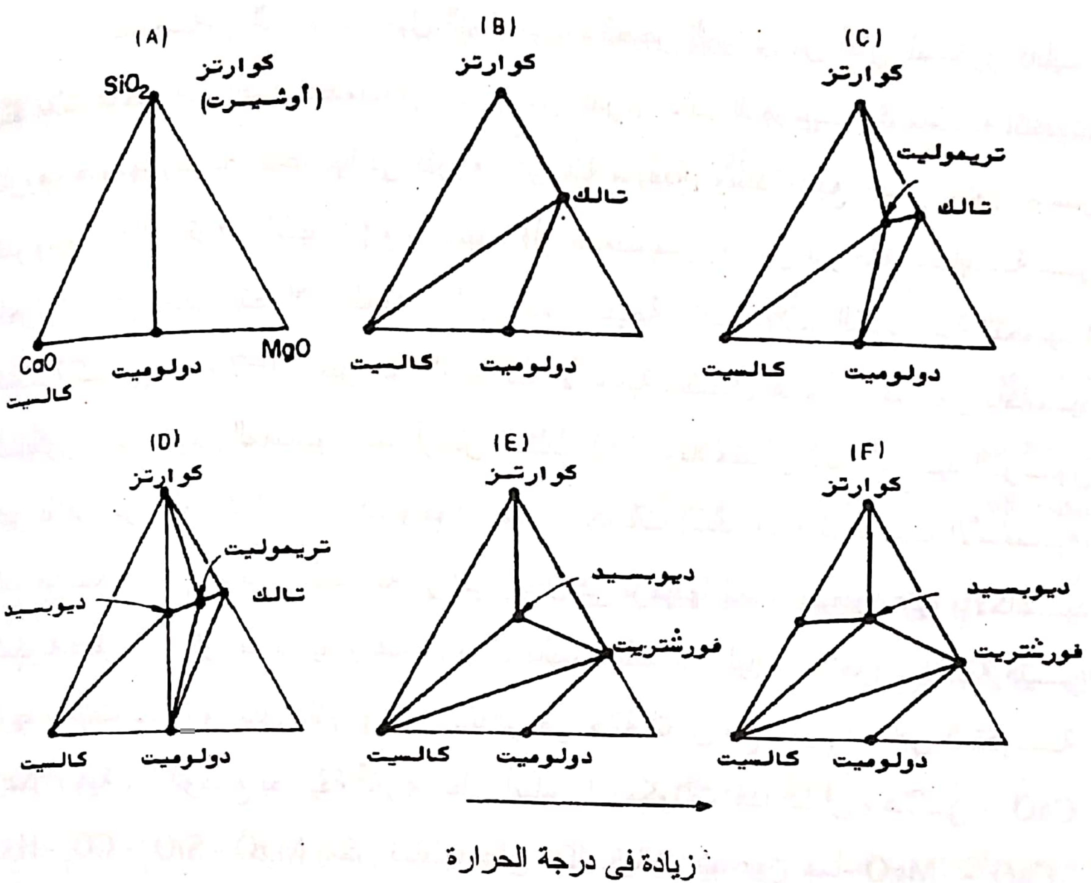
1) تحول الصخور الكربوناتية

تعد صخور الكربونات مثل الدولوميت والحجر الجيرى من أكثر الصخور قابليـة للتفاعلات التحولية، لذلك استخدمت فى الكثير من الدراسـات التجريبيـة المعمليـة لتحديـد ظروف حدوثها ونواتج تفاعلاتها فى ظروف فيزيقية متباينة. ولنبدأ بتتبع صخر يتكون مـن الدولوميت والكوارتز(أو الشيرت) والكالسيت (أو المغنسيت) تعرض لدرجات متباينـة مـن الحرارة. يمكن تمثيل التحولات المعدنية التى تحدث نتيجة التفـاعلات الكيميائيـة التحوليـة المتتالية كما فى شكل 7–1. يعبر عن المكونات الأساسية لمثـل هـذه الصخـور بأكاسـيد السليكون والكالسيوم والمغنسيوم عند أركان المثلث (A). ونلاحظ أن ثانى أكسـيد الكربـون غير ظاهر بين مكونات الكيان رغم وجوده ضمن مكونات الكالسيت والدولوميت الأساسـية، كما أننا سنلاحظ أن المعادن المتكونة، والتى يدخل فى تركيبها الماء، سيعبر عنها بالأكاسـيد المكونة فقط دون ذكر الماء. يتبع هذا الإجراء بالنسبة للمواد الطيارة المتحررة خاصة التـى توجد بكميات كبيرة وبشكل دائم، وتكون بالتالى فى حالة اتزان مع جميع المعادن المتكونـة. ويمكن رؤية هذا الوضع بطريقة أخرى على أساس أن مكونات هذا الكيان وهـى - $CaO - MgO - SiO_2 - CO_2 - H_2O$ يمكن تمثيلها على شكل كيانين رباعيين هما- $CaO - MgO - SiO_2 - CO_2$ لمعادن الكربونات و$CaO - MgO_2 - SiO_2 - H_2O$ لمعادن السليكات المائيـة؛ وأن ثلاثة من هذه المكونات وهى أكاسيد الكالسيوم والسليكون والمغنسيوم تظهر عند الأركان الثلاثة لقاعدة مجسم رباعى الأوجه (فى مستوى سطح الورقة)، أما المكوّن الرابع وهو ثـانى أكسيد الكربون (أو الماء) فيشغل الركن الرابع للمجسم والذى يقع أعلى من مسـتوى سـطح الورقة. وتعد المثلثات التى تظهر فى شكل 7–1 قواعد مثلثة الشكل لهذه المجسمات أسـقطت عليها معادن الكربونات والسليكات المائية.

مع زيادة درجة الحرارة التى يتعرض لها الصخر الأصلى، تبدأ سلسلة متتابعة من التفاعلات الممثلة نواتجها على المثلثات من A إلى F. يبدأ أول تفاعل داخل الصخر الرسوبى الأصلى عندما يتعرض لتحول ذى رتبة منخفضة جدا (درجة حرارة ما بين حوالى 150° و 250° مئوية) فيتكون معدن التلك (مثلث B) طبقا للتفاعل التالى:

$$3CaMg(CO_3)_2 + 4SiO_2 + H_2O \rightarrow Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 3CO_2$$

أى: دولوميت + شيرت + ماء ← تلك + كالسيت + ثانى أكسيد الكربون (على الترتيب)



شكل 7–1 التحولات المعدنية الناتجة عن ارتفاع درجة الحرارة فى كيان

$CaO - MgO - SiO_2 - CO_2$ مجمع من: فنكلر (Winkler 1974)

وعندما تصل الظروف التحولية إلى تحول ذى رتبة منخفضة (حرارة بين 250° و 450° مئوية) فإن جزءاً من نواتج التفاعل السابق يتفاعل على النحو التالى، ويظهر التريموليت كمعدن جديد فى المثلث C:

$$2Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3CaCO_3 \rightarrow Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + CaMg(CO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

أى: تلك + كالسيت ← تريموليت + دولوميت + ثانى أكسيد الكربون + ماء (على الترتيب).

وعندما تصل الحرارة إلى ما يقابل التحول متوسط الرتبة (درجة حرارة حوالى 450° إلى 600° مئوية) يمكن أن يتحول التريموليت إلى ديوبسيد الذى يظهر فى الصحبة المعدنية كما فى مثلث D طبقا للمعادلة:

$$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 2SiO_2 \rightarrow 5CaMgSi_2O_6 + 3CO_2 + H_2O$$

أى: تريموليت + كالسيت + كوارتز ← ديوبسيد + ثانى أكسيد الكربون + ماء (على الترتيب)

ومع مزيد من الارتفاع فى درجة الحرارة والوصول إلى ظروف التحول عالى الرتبة (أعلى من حوالى 600° مئوية) يتكون معدن الفورشتريت (مثلث E) طبقا للتفاعل:

$$CaMgSi_2O_6 + 3CaMg(CO_3)_2 \rightarrow 2Mg_2SiO_4 + 4CaCO_3 + 2CO_2$$

أى: ديوبسيد + دولوميت فورشتريت + كالسيت + ثانى أكسيد الكربون (على الترتيب)

وعندما تصل الحرارة إلى مستويات غاية فى الارتفاع، كما فى المناطق التى تجاور المحقونات النارية مباشرة (تحول مماسى)، يتكون معدن الولاستونيت (مثلث F) كما فى المعادلة:

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$$

أى: كالسيت + كوارتز ← ولاستونيت + ثانى أكسيد الكربون (على الترتيب)

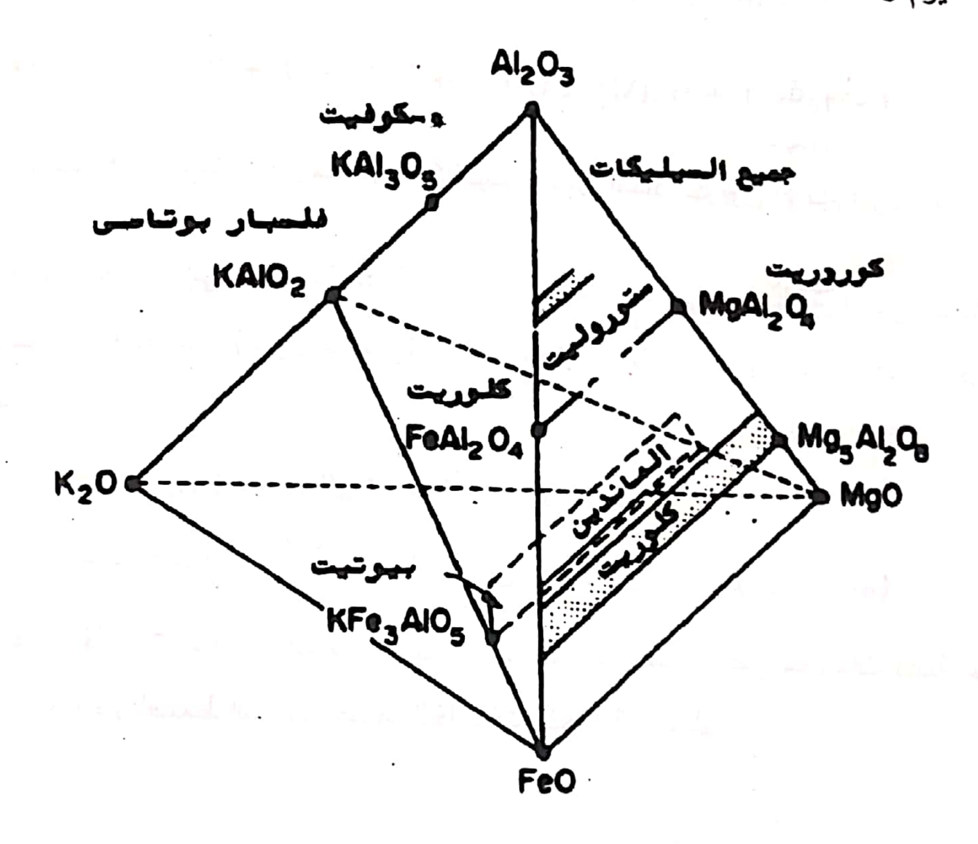
وجميع هذه التفاعلات يمكن دراستها تجريبيا فى المعامل والحصول على معلومات دقيقة عن درجات الحرارة والضغط التى تتم عندها التفاعلات التحولية المختلفة.

2) تحول صخور الطفلة

تمثل الصخور الطفلية (الأرجيلية) كيانات أكثر تعقدا من صخور الكربونات، وذلك لزيادة عدد مكوناتها إلى ستة هى: $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - FeO - K_2O - H_2O$ الأمر الذى تصعب معه وسيلة تمثيلها فى أشكال شبيهة بتلك التى قدمناها لصخور الكربونات.

وحتى يمكن تمثيل هذا الكيان بيانيًا، فمن الضرورى إهمال مكونين (أكسيدين) أو تجاهلهما، فإذا أمكن قصر الصحبات المعدنية على تلك التى تحوى دائما الكوارتز؛ أى جعلناه قاسما مشتركا فى جميع الصحبات، فمن الممكن تجاهل الكوارتز بين المكونات الممثلة فى الشكل. أما المكون الآخر الذى جرى العرف على تجاهله فى التمثيل البيانى فهو الماء وذلك

لفقدانه من معادن الطفلة عادة بارتفاع درجة الحرارة. وعليه يمكن تمثيل المكونات والصحبات المعدنية الناتجة من التفاعلات التحولية نتيجة ارتفاع الحرارة بالشكل رقم 7-2 وهو على شكل مجسم رباعى الأوجه، يشغل أكسيد الألومنيوم ركنه العلوى وأكاسيد المغنسيوم والحديد والبوتاسيوم الأركان الثلاثة الأخرى فى مستوى واحد.



شكل 7-2 الصحبات المعدنية الناتجة من التفاعلات التحولية فى كيان SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - FeO - K_2O - H_2O والمبينة فى المجسم رباعى الأوجه لتلك الأكاسيد
عن: دانا (Dana, 1985)

يعطى الجدول رقم 7-2 الصحبات المعدنية فى رتب التحول المختلفة للصخور الطفلية مع مقارنتها بمثيلاتها فى حالة صخور الكربونات التى سبق شرحها.شكل 7-2 الصحبات المعدنية الناتجة من التفاعلات التحولية فى نظام SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - FeO - K_2O - H_2O والمبينة فى المجسم رباعى الأوجه لتلك الأكاسيد.

جدول 7-2 بعض الصحبات المعدنية المميزة لرتب التحول المختلفة لصخور طفلية وكربوناتية

الرتبة	صخر طفلي	صخر كربونات (دولوميت سليسي)
منخفضة جدا	بامبيليت – بريهنيت – كوارتز لاوسونيت – ألبيت لاوسونيت – جاديت – جلوكوفان	تلك – كالسيت – دولوميت تلك – كالسيت – كوارتز تلك – كالسيت – دولوميت – كوارتز
منخفضة	كلوريت – زويسيت / كلينوزويسيت ± أكتينوليت ± كوارتز	تريموليت – تلك – كالسيت – دولوميت – كوارتز
متوسطة	كورديريت – مسكوفيت شتوروليت – مسكوفيت	فورشتريت– كالسيت – تريموليت– دولوميت ديوبسيد – فورشتريت – كالسيت ديوبسيد – ولاستونيت – كالسيت – كوارتز
عالية	فلسبار بوتاسي – أندلوسيت (أو سليمانيت أو كيانيت) فلسبار بوتاسي – كورديريت فلسبار بوتاسي – ألماندين	بريكليز – بروسيت – كالسيت مونتسليت – ميليت أكرمانيت

3) تحول الصخور فوق المافية

من المعروف أن الصخور النارية فوق المافية تتكون أصلا من معادن الأوليفين والبيروكسين وتسودها كيميائيا الأكاسيد: SiO_2 - FeO - MgO (مع قليل من CaO أحيانا)؛ وتعد صخور السربنتينيت التى تتكون من معادن السربنتين (الأنتيجوريت والكريسوتيل) والتلك والبروسيت وبعض الماجنتيت أهم نواتج تحولها. تختلف نسب هذه المعادن فى الصخر المتحول باختلاف النسبة الأصلية لمعادن الأوليفين والبيروكسين وكذلك باختلاف التركيز الجزيئى لثانى أكسيد الكربون فى الموائع التى اجتاحت الصخر وسببت تحوله، فتزيد مثلا نسبة معادن السربنتين بزيادة نسبة الأوليفين : بيروكسين، وتزيد نسبة التلك بزيادة نسبة البيروكسين : أوليفين، كما أن مجرد وجود معادن السربنتين بكثرة فى الصخر المتحول يعد دلالة على أن المادة المائعة التى كانت سائدة أثناء التفاعل التحولى احتوت على نسبة منخفضة جدا من ثانى أكسيد الكربون أو افتقدته كلية. أما إذا تجاوز تركيزه الجزيئى العشرة بالمائة فإن السربنتين يتحول إلى مغنسيت وكوارتز أو مغنسيت وتلك، وإذا ارتفع تركيز ثانى

أكسيد الكربون أكثر فأكثر فإن ذلك يقود إلـــى تكـون مغنسـيت وأنثوفليـت أو مغنسـيت وإنستاتيت. وفى حالة وجود بعض الكالسيوم أو الألومنيوم فى بيروكسينات الصخر الأصلى، فإن معادن أخرى، مثل الديوبسيد والتريموليت (تحتوى على كالسيوم) أو الكلوريـت الغنـى بالمغنسيوم (يحتوى على الألومنيوم)، تظهر عند التحول. وعموما، فإن هذه التحولات كلـها تشير إلى حدوث إضافة من الماء المحمل بتركيزات متباينة من ثانى أكسيد الكربون. ويعطى جدول 7-3 تحليلا كيميائيا لبعض صخور السربنتين والتـى تعكـس محدوديـة التغـيرات الكيميائية فى بعض الصخور فوق المافية باستثناء الإضافات المشار إليها.

4) تحول الصخور المافية

تكون صخور البازلت والأندزيت البيروكسينى الغالبية العظمـى مـن الصخـور النارية المافية. وهى تشكل الجزء الأكبر من التتابعات الصخرية الطباقية فى دروع القـارات بشكل عام، والدرع العربية النوبية بشكل خاص. وتعتمد نواتج تحول هذه الصخور بالدرجـة الأولى على الحرارة ووصول الماء إلى الصخر أثناء عملية التحول أو عدم وصوله، ثم علـى مقدار الضغط الذى يمكن أن تتعرض له أثناء الدفن.

فى حالة وصول الماء إلى الصخر تتكون الصخور التالية مـع توالـى انخفـاض حرارة التحول:

- **الأمفيبوليت *amphibolite***

والذى يظهر فيه معدن الهورنبلند وبعضٌ من جارنت الألمندين (إذا كان الضغط مرتفعا) من تحول معادن البيروكسين والأوليفين إن وجد. وتتغير معادن فلسبار البلاجيوكليز لتصبح أقـل كلسية من التى كانت موجودة فى الصخر الأصلى، ويتكون على حساب ذلك الإبيـدوت و/ أو الكلينوزوسيت، وكلاهما يتكون من جزيئات الأنورثيت التـى يفقدهـا البلاجيوكلـيز نتيجـة للتحول، وكلما انخفضت الحرارة كلما قل محتوى البلاجيوكليز الناتج من الكالسـيوم وزادت بالتالى كمية الإبيدوت أو الكلينوزوسيت المتكون.

جدول 7-3 متوسط التركيب الكيميائى لبعض صخور السربنتينيت المنتمية إلى صخور أفيوليت متحولة بالدرع العربى النوبى مقارنة بمتوسطات الصخور فوق المافية العالمية

الأكسيد	سربنتين•	بريدوتيت♠	هارزبورجيت♠	دونيت♠
SiO_2	41.22	42.26	39.93	38.29
TiO_2	0.27	0.63	0.26	0.09
Al_2O_3	1.93	4.23	2.35	1.82
Fe_2O_3	3.30	3.61	5.48	3.59
FeO	6.16	6.58	6.47	9.38
MnO	0.13	0.41	0.15	0.71
MgO	36.23	31.24	23.18	37.94
CaO	0.93	5.05	2.90	1.01
Na_2O	0.15	0.49	0.31	0.20
K_2O	0.06	0.34	0.14	0.08
P_2O_5	0.30	0.10	0.13	0.20
H_2O+	8.88	3.91	4.00	4.59
H_2O-	0.56	0.31	0.24	0.25

• متوسط 9 تحاليل ممثلة لمعقدات أوفيوليت بمناطق مختلفة بالدرع العربية النوبية

عن: البيومى (El Bayoumi 1980) و شنطى (Shanti 1982).

♠ عن: لوميتر (Le Maitre 1976)

- ***الشست الأخضر greenschist***

وفيه يكون البلاجيوكليز السائد هو الألبيت، ويبدأ الهورنبلند فـــى التحلـــل وتظـــهر معـــادن الكلوريت والكوارتز والأكتينوليت بالإضافة إلى الإبيدوت و/أو الكلينوزوسيت.

- ***شست الجلوكوفان glaucophane schist***

أو شست الكلوريت ــ ألبيت ــ لاوسونيت، أو شست الكلوريت ــ بريهنيت ــ لاومنتيـــت، وذلك تبعا للضغط والحرارة السائدين.

ويلاحظ هنا أن أكثر المعادن المتكونة تحتوى على الماء فى بنيتها كمكون أساسى، رغم أن الصخر الأصلى لا يحتوى على ماء فى أى من معادنه. ومن الناحية الكيميائية، فإن مكونات الصخر قبل التحول تكون الـ SiO_2, Al_2O_3, CaO, Na_2O (فى البلاجيوكليز)،و الـ FeO, MgO, CaO (فى البيروكسينات). أما بعد التحول فتزيد نسب الصوديوم وتقل نسب الكالسيوم، وقد تزيد نسب البوتاسيوم بدرجة قليلة. وفيما عدا ذلك تظل معظم المكونات فى حدود تركيزاتها الأصلية فى الصخر قبل تحوله.

أما فى حالة عدم وصول الماء إلى الصخر، وعدم تعرضه إلى ضغط شديد الارتفاع، فلا يحدث تحول للصخر؛ والدليل على ذلك هو المشاهد فى الأجزاء الداخلية من محقونات الجابرو الموجودة وسط أقاليم متحولة تماما، حيث تبقى على حالتها محتفظة بتركيبها المعدنى الأصلى، مما يشير إلى ضرورة وصول الماء إلى كافة أجزاء الصخر حتى يتم التحول الكلى له.

أما فى حالة تعرض الصخر إلى ضغط مرتفع جدا مع عدم وصول الماء إليه فيتكون صخر الإكلوجيت eclogite على مدى متباين من درجات الحرارة، كذلك قد يتكون صخر الجرانيولويت المافى، ولكن يقتصر ذلك على درجات الحرارة المرتفعة.

5) تحول الصخور المتوسطة

من المعلوم أن معادن الأمفيبول والميكا تتكون فى الصخور النارية المتوسطة (بين الفلسية والمافية)، وعند تعرضها أثناء عمليات التحول لحرارة مرتفعة تبدأ هذه المعادن فى فقدان استقرارها. فيتحطم مثلا الأمفيبول ليكوّن بيروكسين ويطلق ماءً، وينتج عن التفاعل ظهور كوارتز طبقا للمعادلة:

$$(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2 \quad 7(Mg, Fe)SiO_3 + SiO_2 + H_2O$$

أى: أمفيبول ← بيروكسين + كوارتز + ماء (على الترتيب)

وحتى عند درجات حرارة أقل انخفاضا، فإن معادن الطفلة المائية فى الصخـور الرسوبية تتحطم لتكون معادن ميكا أخرى أكثر استقرارا. فإذا زادت الحرارة أكثر من ذلك، تحطمت معادن الميكا هذه لتكون فلسبارا ومعادن أخرى وماء وهكذا.

مفهوم السحنة المتحولة

يرجع مفهوم السحنة المتحولة إلى العالم إسكولا (Eskola 1960) الـذى وضع التعريف التالى لها فى عام 1920:

" تشير السحنة المتحولة إلى مجموعة من الصخور تتميز بوجود صحبة معينة من المعادن كانت تنعم تحت الظروف التى تكونت عندها بحالة من الاتـزان التـام فيما بينها. ويختلف التركيب الكمى والنوعى للمعدن فى صخور أى سحنة تدريجا باختلاف التركيب الكيميائى للصخور".

وقد أدخلت على هذا التعريف عدة تعديلات شارك فيها عدد كبير من العلماء منهم إسكولا نفسه وجولدشميدت (Goldschmidt 1954) ورامبرج (Ramberg 1952) ووينكلر (Winkler 1979) انتهت جميعها إلى تحوير طفيف للتعريف السابق ليصبح على النحو التالى:

"تشمل السحنة المتحولة جميع الصخور التى وصلت إلى حالة من الاتزان الكيميائى تحت ظروف فيزيقية معينة".

تشمل هذه الظروف الفيزيقية الضغط والحرارة، وتلعب الأخيرة دورا كبيرا فى تحديد نوع السحنة. ومن الناحية العملية، فإن تحديد سحنة متحولة معينة يعد عملا سهلا نسبيا، فما علينا إلا اختيار منطقة معينة تتكون من صخور متحولة ذات تركيب كيميائى متباين، مشتقة مثلا من حمم بركانية وتوفا مختلفة التركيب، ومن صخور فوق مافية، ومن رواسب طفلية، ومن حجر جيرى أو دولوميت وتحديد مكوناتها بتروجرافيا. ونظرا لتقارب

هذه الصخور فى المكان، فإنها تكون قد تحولت جميعا فى ظروف فيزيقية شديدة التقارب، وأعطت مجموعة من المعادن مقابلة لتركيباتها الكيميائية. وتكون مجموعة الصخور هذه بتعدد وتباين صحباتها المعدنية، سحنة متحولة واحدة. ويستخدم مصطلح رتبة التحول metamorphic grade بشكل عام لتوضيح العلاقة بين سحنة متحولة وأخرى، فالصخور المتحولة منخفضة الرتبة مثلا هى صخور تنتمى إلى سحنة تكونت فى ظروف منخفضة من الضغط والحرارة ، أما الصخور عالية الرتبة فهى تلك التى تنتمى إلى سحنة تكونت فى ظروف مرتفعة من الضغط والحرارة وهكذا. ويشكل مفهوم السحنة المتحولة فى الحقيقة تعبيرا آخر لقاعدة الصنف على النحو التالى:

"فى أى كيان فى حالة اتزان، يعتمد عدد وتركيب الأصناف المتكونة (المعادن) على التركيب الكيميائى الكلى للكيان، وعلى ظروف الضغط والحرارة التى تمت عندها حالة الاتزان. وتعرف السحنة وتحدد بظهور بعض المعادن الحرجة أو تجمعات معدنية معينة تكون مميزة للسحنة موضع التساؤل ولا تظهر فى أى سحنة أخرى. والمعادن ذات الحساسية الكافية لتكون معادن حرجة أو مميزة للسحنات محدودة للغاية، فى حين أن هناك الكثير من المعادن التى تظهر فى سحنات متعددة ومتباينة فى ظروف تكوينها الفيزيقية ومن أمثلتها معادن الكوارتز والكالسيت والألبيت".

ونظرا إلى أن المدى الفعلى لدرجات الحرارة والضغط لمختلف السحنات غير معروف على وجه التحديد، فقد اختلفت تقديرات الباحثين عند وضع المدى الحرارى لكل سحنة، فمثلا الجدول 7-4 وضعه البحاث فايف و تيرنر و فيرهوجن (Fyfe ,Turner and Verhoogen 1958). وعدله كراوسكوف (Krauskopf 1979) للتبسيط. ويعطى هذا الجدول المدى الحرارى لعدد من السحنات الشائعة تحت ضغوط منخفضة مقارنة بضغوط متوسطة إلى مرتفعة. إذا قورن هذا الجدول بالشكل 7-3 الذى وضعه ماسون (Mason 1966) لنفس الغرض، فسيلاحظ القارئ تباينا فى كثير من الحالات، وقد يكون من المفيد أن يستخرجها القارئ بنفسه.

لعلنا نلاحظ أيضا أن الأقسام الأربعة المبينة فى الجدول 7-4 تتداخل قيمها حتى إن المدى الحرارى من 500 إلى 550 درجة مئوية مثلا يمكن أن يشمل سحنات من الشست الأخضر والأمفيبوليت والجرانيوليت مع اختلاف الضغط السائد لكل منها، لذا نرى أن شكلا مثل 7-3 يعبر كذلك بصورة أدق عن الوضع السائد فى الطبيعة، حيث لا توجد حدود فاصلة بين السحنات. كما نلاحظ فى جدول 7-4 أن التباين بين الصحبات المعدنية المتكونة فى ظروف الضغوط العالية وتلك المتكونة تحت ضغوط منخفضة ليس كبيرا؛ فتتكون مثلا المعادن الثقيلة (عالية الكثافة) مثل الجارنت والسيليمانيت تحت ضغوط مرتفعة، فى حين تتكون المعادن الخفيفة مثل الكورديريت والأندلوسيت عند ضغوط متوسطة.

نلاحظ من نفس الجدول أن الانتقال من المدى الحرارى الأول (250° -550° م) إلى الذى يليه يكون مصحوبا بالآتى:

- اختفاء الألبيت والإبيدوت وتكون البلاجيوكليز الكلسى
- اختفاء الأكتينوليت وتكون الهورنبلند
- اختفاء الكلوريت وتكون الجارنت

أما الانتقال من المدى الحرارى الثانى (400° - 650° م) إلى الذى يليه فيكون مصحوبا بالآتى:

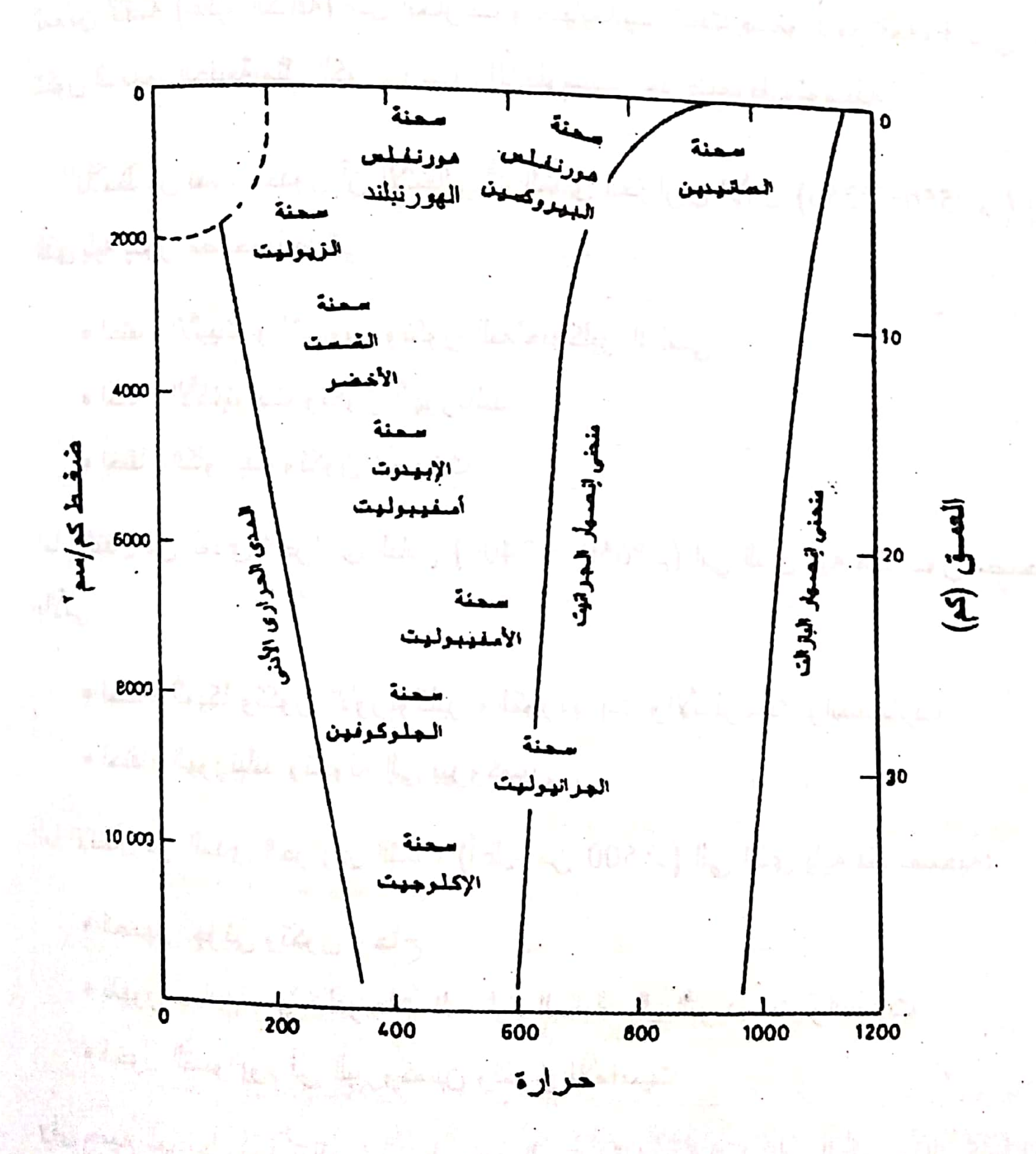
- اختفاء الميكا وتكون الأورثوكليز والكورديريت والأندلوسيت والسليمانيت
- اختفاء الهورنبلند وتحوله إلى بيروكسين

أما الانتقال من المدى الحرارى الثالث (أعلى من 500 °م) إلى الذى يليه فقد يصحبه:

- انصهار جزئى وتكون زجاج
- ظهور معادن مميزة لدرجات الحرارة العالية مثل التريديميت والموليت
- دخول الصوديوم فى البيروكسين وتكون الأمفسيت

وفى جميع المراحل نجد تناقصا فى المعادن المحتوية فى بنياتها على الماء، وذلك كلما انتقلنا إلى السحنات المتكونة فى درجات حرارة أعلى.

وكمثال آخر لترسيخ مفهوم السحنة المتحولة عند القـــارئ، يظـــهر جـــدول 7-5 الصحبات المعدنية (نوعا وكما) لعدد من السحنات المتحولة من مناطق مختلفة لصخـــر ذى تركيب كيميائى قاعدى (جابرو). يتضح من هذا الجدول أن التركيب الكيميائى متشـــابه فـــى جميع السحن، وأن كلا من الصحبات المعدنية المختلفة يعكس الظروف الطبيعيـــة للتبلـــور (بفرض حدوث حالة اتزان بين مكونات كل صحبة خلال التبلور)، ومن ثم تصبح هذه أحـــد السمات أو الخصائص التى تعرف بها السحنة.



شكل 7-3 السحنات الرئيسة وعلاقتها بالحرارة والضغط والعمق.

عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982).

جدول 7-4 المدى الحرارى لعدد من السحنات الشائعة تحت ضغوط منخفضة مقارنة بضغوط متوسطة إلى عالية عن: كراوسكوف (Krauskopf 1979).

المدى الحرارى	صخر الأصل	ضغط منخفض *	ضغط متوسط إلى عال**
250-550°م		سحنة هورنفلس الألبيت – إبيدوت	سحنة الشست الأخضر
	طفلى	كوارتز – ألبيت – مسكوفيت بيوتيت	كوارتز – ألبيت – كلوريت – مسكوفيت وكوارتز – ألبيت – مسكوفيت – بيوتيت
	نارى مافى	ألبيت – إيبدوت – أكتينوليت – كلوريت	ألبيت – إيبدوت – أكتينوليت – كلوريت
400-650°م		سحنة هورنفلس الهورزنبلند	سحنة الأمفيبوليت
	طفلى	كوارتز – بلاجيوكليز – ميكروكلين – بيوتيت – مسكوفيت	كوارتز– بلاجيوكليز – مسكوفيت – بيوتيت – الماندين
	نارى مافى	بلاجيوكليز – هورنبلند	بلاجيوكليز – هورنبلند
أعلى من 500°م		سحنة هورنفلس البيروكسن	سحنة الجرانيوليت
	طفلى	كوارتز – بلاجيوكليز – أورثوكليز – كورديريت – أندلوسيت	كوارتز – بلاجيوكليز – أورثوكليز جارنت – سيليمانيت
	نارى مافى	بلاجيوكليز – ديوبسيد – هيبرثين	بلاجيوكليز – جارنت – هيبرثين كوارتز
أعلى من 600°م		سحنة السانيدينيت	سحنة الإكلوجيت
	طفلى	تريديميت – كورديريت – موليت – زجاج	لايوجد
	نارى جوفى	بلاجيوكليز – ديوبسيد – هيبرثين	أومفاسيت – جارنت

* ضغط الصخر الساكن يكون عادة أقل من 300 جوى (العمق أقل من 10كم). ضغط الماء متغير. ظروف مطابقة لنطاقات التحول التماسى.

** ضغط الصخر الساكن وضغط الماء يكونا متساويين تقريبًا، عادة بين 3000 إلى 12000 جوى (العمق بين 10 وبين 40كم). ظروف مطابقة للتحول الإقليمى.

التمثيل البيانى للتغيرات الكيميائية بين السحنات

يمكن تمثيل العلاقات بين السحنات المتحولة بطريقة ميسرة باستخدام أشكال مثلثية تمثل أطرافها الزاوية المتغيرات الكيميائية أو المعدنية السائدة كما فى شكل 7-4. وأكثر هذه الأشكال شيوعا هو المعروف بالشكل المثلثى ACF. يظهر المثلث العلوى الصحبات المعدنية التى تسود فى سحنة الشست الأخضر والمثلث السفلى تلك التى تسود فى سحنة الأمفيبوليت، وتمثل النقطة س فى الشكلين صخرًا طفليًا يتكون أساسا من الكوارتز ومعادن الطين وقليل من المسكوفيت والكوارتز وقليل من الألبيت، والكلوريت، والإبيدوت؛ فى حين فى سحنة الأمفيبوليت (المثلث السفلى) يتحول نفس الصخر (الممثل بنقطة س) إلى سليمانيت وكوارتز وميكروكلين مع قليل من البلاجيوكليز والألمندين.

بالمثل فإن صخرا من التوف tuff يمكن أن تمثل نواتج تحوله بالنقطة ص فى الشكلين حيث تكون النواتج إيبدوت ـ أكتينوليت ـ كلوريت ـ ألبيت فى سحنة الشست الأخضر، وبلاجيوكليز ـ هورنبلند ـ ديوبسيد فى سحنة الأمفيبوليت.

لعله يكون من المفيد أن نستعرض طريقة توقيع المكونات الكيميائية لصخر متحول على شكل مثلثى مثل أشكال الـ ACF المذكورة أعلاه. من المعلوم أن تلك المكونات قد يصل عددها إلى سبعة أو ثمانية أكاسيد أولية. ولكى يمكن توقيع هذه المتغيرات على شكل مثلثى، فإننا نلجأ أولا إلى اختزال عدد هذه المتغيرات وذلك بضم بعض المكونات فى مجموعات واختيار الأهم من بينها. وهناك عدة وسائل لعمل ذلك من أهمها طريقة إسكولا Eskola لرسم الشكل المثلثى ACF. والخطوات المتبعة فى هذا الشأن هى:

1 ـ أعد حساب النسب المئوية لأوزان الأكاسيد بتحويلها إلى نسب جزيئية.

2 ـ استبعد مكونات المعادن الإضافية.

3 ـ اطرح من الألومنيوم كمية مكافئة لما تحتاجه معادن الفلسبار القلوى منه طبقا لنسب أكاسيد الصوديوم والبوتاسيوم الموجودة.

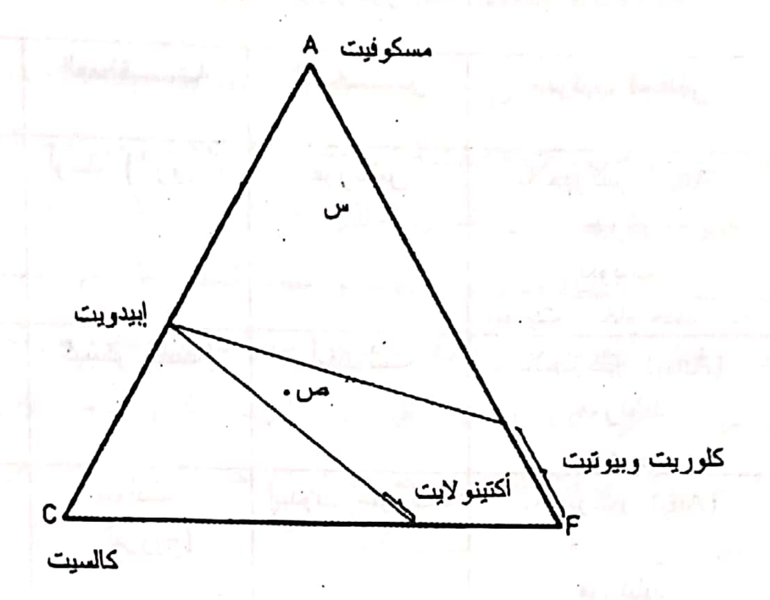
4 ـ أضف الألومينا المتبقية إلى أكسيد الحديديك لتحصل على كمية تسمى A.

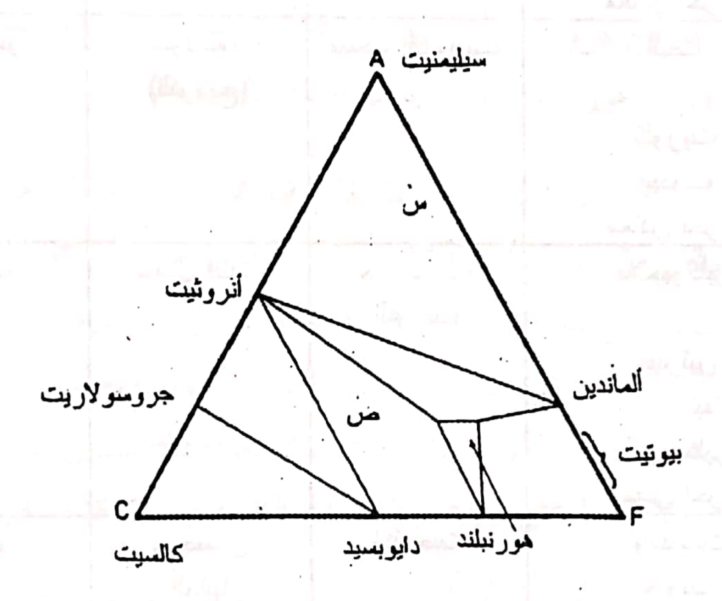
5 ـ اجعل أكسيد الكالسيوم ممثلا للكمية C.

جدول 7-5 الصحبات المعدنية لعدد من السحنات المتحولة لصخور نارية قاعدية التركيب.

عن: إسكولا (Eskola 1960) و ماسون و مور (Mason & Moore 1982).

السحنة	المنطقة	الصخر	التركيب المعدنى	النسبة المئوية
هورنفلس البيروكسين	أوسلو (النرويج)	هورنفلس	بلاجيوكليز (An_{40}) هيبرثين ديوبسيد بيوتيت – خام حديد الخ	%48 %17 %18 %17
أمفيبوليت	كيسكو (فنلندا)	أمفيبوليت	بلاجيوكليز (An_{43}) هورنبلند كوارتز	%26.5 %71.5 %2
إبيدوت أمفيبوليت	سوليتلما (النرويج)	إبيدوت/أمفيبوليت	بلاجيوكليز (An_8) هورنبلند كلينوزويسيت معادن أخرى	%42.8 %42.2 %12.3 %3.4
شست أخضر	سوليتلما (النرويج)	شست الكلوريت	ألبيت كلوريت إبيدوت معادن أخرى	%39.9 %29.4 %23.0 %7.2
جرانيوليت	شمال فنلندا	جرانيوليت النوريت	بلاجيوكليز هيبرثين ديوبسيد أورثوكليز معادن أخرى	%49.5 %25.3 %9.6 %7.1 %7.4
إكلوجيت	برجستين ألمانيا	إكلوجيت	أومفاسيت جارنت معادن أخرى	%48.5 %50.5 %1.0
شست الجلوكوفان	سكاليا (ايطاليا)	شست الجلوكوفان	جلوكوفان لاوسونيت سيريسيت معادن أخرى	%54.3 %26.8 %15.6 %3.1





شكل 7–4 بعض الصحبات المعدنية لسحنة الأمفيبوليت. الكوارتز والميكروكلين محتملان كمعادن إضافية أخرى.

عن: كراوسكوف (Krauskopf 1979)

6 ـ اجعل مجموع أكاسيد المغنسيوم والحديدوز والمنجنيز مساويا للكمية F.

7 ـ أعد حساب نسب A+C+F على أساس جعل مجموعها مساويا 100، ثـم وقعـهم على شكل مثلثى بالطريقة المعتادة.

فى هذه الخطوات لم نأخذ فى الاعتبار نسب السـليكا (الكوارتـز) والفلسـبارات القلوية، وذلك بافتراض أن هذه المعادن موجودة بشكل فائض فى جميع السـحنات، وهـو افتراض يقويه وجود هذه المعادن فى معظم الصخور المتحولة، وبالتالى فإن وجودها لا يفيد كثيرا فى التمييز بين التجمعات أو الصحبات المعدنية المختلفة. أما فى الصخـور التـى لا تحوى فائضًا من هذه المعادن، فلابد من تغيير توليفة المكونات عند أركان الشكل المثلثى.

التحوال كنوع من التحول

يطلق مصطلح التحوال metasomatism على عمليات التحول التى تتضمن تغيرا فى التركيب الكيميائى الكلى للصخر نتيجة إضافة مواد جديدة خلال عملية التحـول، بعكس الوضع فى حالة التحول العادى والذى سبق بيانه فى مفهوم السحنات، والذى يؤكد علـى أن حالة الاتزان التى تسود بين مجموعة أو صحبة معدنية ترتكز أساسا على الظروف الفيزيقيـة السائدة خلال عملية التحول والتركيب الكيميائى الأصلى للصخر. لذلك، يطلق على عمليـات التحول العادية مصطلح " تحول بالتناظر الكيميائى" isochemical metamorphism فى حين يطلق على التحوال مصطلح "تحول بالتغير الكيميائى" allochemical metamorphism. تعد عملية التحوال من العمليات المحدودة نسبيا إذا قورنت بعمليات التحول العاديـة. وتنحصـر أماكن حدوثها على الهالات المحيطة بالمحقونات النارية، وتتسبب فـى تكـون كثـير مـن الرواسب المعدنية الهامة. السبب فى ذلك أن المراحل النهائية لتبلور هذه المحقونات يصحبـها غالبا تكون كميات زائدة من المحاليل المائيـة والغـازات الغنيـة بالعنـاصر ذات القيمـة الاقتصادية. ونتيجة عوامل الضغط والاختلاف الحرارى عن الصخور المحيطة، تجتاح هـذه المحاليل والغازات تلك الصخور محدثة تغيرات فى تركيبها الكيميائى، ومرسبة كثـيرا مـن معادن الخامات الهامة. كما يلاحظ أن الماء فى حد ذاته غالبا مـا يلعـب دورا كبـيرا فـى

عمليات التحول وينتج عنه رواسب هامة، كما فى حالة تغير الفلسبار البوتاسى الموجود فى صخور الجرانيت بمنطقة كورنوال Cornwall بالجزر البريطانية إلى كاؤلين يستخدم فى صناعة الأوانى الخزفية.

ورغم أن عملية التحول تتم عادة بانتقال مواد إلى الصخور الأصلية (أو إزالتها منها) عن طريق حملها ضمن أصناف مائعة أو غازية، إلا أنه من الناحية النظرية يمكن أيضا انتقال هذه المواد إلى الصخر (أو إزالتها منه) بعملية الانتشار فى الحالة الجامدة solid diffusion وفى غياب أى موائع أو غازات. غير أن التجارب المعملية كلها تشير إلى أن هذه الآلية غير قادرة على إحداث تغيرات كيميائية مؤثرة فى الصخر. ويختلف تأثير انتقال المحاليل والغازات من المحقونات النارية إلى الصخور المجاورة باختلاف مسامية تلك الصخور ودرجة نفاذيتها.

يحكم التفاعلات الكيميائية المصاحبة لعملية التحول الأسس الفيزيقوكيميائية المعروفة وعلى الأخص قاعدة الصنف وقانون فعل الكتلة law of mass action. وبالإضافة إلى ذلك هناك أيضا قاعدة هامة تحكم معظم عمليات التحول وهى عدم تغير حجم الصخر بعد تعرضه لها، بمعنى أن يظل الصخر شاغلا نفس الحيز الذى كان يشغله قبل تحوله. وتظهر أهمية هذه القاعدة إذا نظرنا إلى المثال الآتى: من الناحية النظرية يمكن أن تتم عملية سربنة serpentinization الأوليفين (أى تحوله إلى معادن السربنتين) عن طريق إحدى المعادلتين:

$$3Mg_2SiO_4 + SiO_2 + 4H_2O \rightarrow 2H_4Mg_3Si_2O_9$$

أو

$$5Mg_2SiO_4 + 4H_2O \rightarrow 2H_4Mg_3Si_2O_9 + 4MgO + SiO_2$$

وكما يتضح لنا، لابد من زيادة الحيز الذى يشغله الصخر فى التفاعل الأول حتى يستوعب السليكا والماء المضاف. أما فى التفاعل الثانى فيمكن للصخر الإبقاء على نفس حجمه السابق إذا توافرت آلية قادرة على إزالة السليكا والمغنيسيا على شكل محاليل مذابة. وعليه، فإن

المعادلة الثانية تكون أقرب إلى ما يحدث فعلا للصخر فى عملية التحوال. لهذا، فإن تفسير عمليات التحوال على أساس كتابة تفاعلات كيميائية متزنة الجانبين دون مراعة للتغير الفراغى أو الحجمى المصاحب للتفاعل قد يكون مجانبا للصواب فى كثير من الأحيان.

التحــــول الفائــــق

التحول الفائق ultrametamorphism هو مصطلح يشير إلى أى تغير يحدث للصخر عند درجات حرارة أعلى من المدى التحولى، بحيث يقود إلى ظهور أنسجة شبيهة بأنسجة الصخور النارية، ودلائل على حدوث انصهار جزئى سواء كان محدودا أو واسع النطاق. هناك مصطلح يشير إلى نفس هذا المعنى، وإن كان يبرز أكثر جانب تكوُن الصنهارة نتيجة انصهار كلى أو جزئى للصخر المتحول، وهو مصطلح التسيل anatexis. ومن المعلوم أن الانصهار لايحدث عند حرارة وضغط محددين، ولكن يتم على مدى واسع من تغير الحرارة والضغط. ولهذا، فإن عملية التسيل يمكن أن تستمر إلى نهايتها أو تتوقف فى أى مرحلة مكونة صخوراً خليطة لها كثير من الصفات المميزة للصخور النارية والمتحولة.

تبدأ عملية التسيل أو الدخول فى نطاق التحول الفائق عندما تصل درجة حرارة الصخر إلى حد يبدأ معه تكون أول قطرة من السائل نتيجة انصهارالمعادن ذات درجات الانصهار المنخفضة نسبيا مثل الكوارتز والفلسبارات القلوية، وتتراوح درجة الحرارة هذه طبقا للتقديرات التجريبية بين 600 و700 درجة مئوية، وتعتمد إلى حد كبير على كمية الماء المتاحة. تتجمع هذه القطرات مع التقدم التدريجى للتحول على شكل عدسات فى الصخر وتكون عادة غنية بالماء والسليكا والألومينا والصودا والبوتاش. إذا توقفت عملية الارتفاع فى درجة الحرارة فى هذه المرحلة وبدأ الصخر فى البرودة، تبدأ هذه السوائل فى التبلور مكونة خليطا من معادن الفلسبار والكوارتز تأخذ شكل عدسات فى وسط المكونات المعدنية الأكثر تحملا للحرارة، ويطلق على الصخر المحتوى على هذه العدسات اسم فينيت venite وهى كلمة مشتقة من الكلمة الأنجليزية vein وتعنى عرق بما يفيد أن مظهر الصخر يكون "معرقا". ويشبه هذا الصخر إلى حد كبير نوعًا من الميجماتيت المتكونة نتيجة لحقن صخور

إقليم قديمة صلبة بسوائل متبقية فى المراحل النهائية للتبلور الصهيرى (وهو ما يسمى الحقن طبقةً طبقةً lit-par-lit)، ويُطلق على الصخر الناتج بعد تجمد تلك المحقونات اسم أرتريت arterite لتمييزه عن الفنيت المتكون بعملية التحول الفائق، حتى أنه ليصعب التمييز بين الصخرين فى الحقل.

سلوك العناصر النزرة خلال عمليات التحول

رغم الدراسات العديدة التى توجد عن الصخور المتحولة والتى عاصرت علم الجيولوجيا منذ نشأته تقريبا، ورغم الوفرة الزائدة عن تنوع وتعدد المكونات الرئيسة للصخور المتحولة، إلا أن البيانات التى نشرت عن وفرة وتوزيع العناصر النزرة فى تلك الصخور تعد حديثة وضئيلة نسبيا. كذلك واجه الباحثون فى هذا المجال صعوبات كثيرة فى تفسير تلك البيانات أو الوصول منها إلى تعميمات مقبولة، مثل تلك التى توصل إليها جولدشميدت (Goldschmidt 1954) عن تبلور الصهارة وتكون المعادن والصخور النارية. ويمكن إرجاع بعض هذه الصعوبات إلى عدم تجانس المعادن المتحولة واختلاف توزيع العناصر بين النطاقات التى تظهر فى كثير منها. فعلى سبيل المثال، يظهر معدن الجارنت تمنطقا ملحوظا فى أغلب الأحيان نتيجة صعوبة انتشار العناصر وإعادة توزعها فيه أثناء عمليات التحول بسبب كثافة التراص العالية بين مكوناته الذرية. وتؤكد ذلك بعض الدلائل التى تشير إلى حدوث الاتزان بين النطاقات الخارجية فقط لهذا المعدن مع الصخور المحيطة. كما يصطدم تفسير ظهور معادن متحولة ذات تركيب كيميائى معقد فى بعض الصخور المتحولة بالعديد من التباينات، فيرجع الكثيرون ظهور معدن التورمالين فى صخور الشست رسوبية النشأة مثلا إلى تحوال بمحاليل غنية بالبورون boron metasomatism مصدرها محقونات جرانيتية عميقة، فى حين يعتقد آخرون أن إثراء كثير من معادن الطين البحرية بالبورون قد يكون سببا معقولا فى وفرة معدن التورمالين فى الشست المشتق منها، وبالتالى يستبعدون أى عمليات تحوال لها. مثل هذه الاختلافات أثرت كثيرا على جدوى دراسة وفرة وتوزيع العناصر النزرة فى الصخور المتحولة. بالرغم من

ذلك أمكن بناء على بعض التوقعات النظرية التنبؤ بسلوك عناصر معينة خلال عملية التحول، فمثلا يتوقع أن تتبع العناصر النزرة صخرية الميل lithophile قواعد جولدشميدت عند احتوائها داخل بنية المعادن المتحولة الشائعة أثناء تكونها. أما بالنسبة للعناصر النزرة كبريتيدية الميل chalcophile، فإن حجم الأيونات يلى فى الأهمية السالبية الكهربية وتركيز أيونات الكبريتيد فى التحكم فى عمليات الإحلال.

تدور معظم الدراسات المنشورة عن العناصر النزرة وتوزعها فى الصخور المتحولة حول الموضوعات التالية:

1- تحديد معاملات توزيع distribution coefficients العناصر النزرة بين المعادن المختلفة والعوامل التى تحكم ذلك. والهدف من هذه الدراسات هو الوصول إلى معايير كمية يمكن من خلالها استخدام وفرة العناصر النزرة كمؤشرات لدرجات الحرارة والضغط التى تكوّن عندها المعدن أو الصخر المتحول.

2- تحديد التغيرات التى تطرأ على تركيز العناصر النزرة عند تعرض صخر معين إلى رتب متفاوتة من التحول، كأن يحدث تتبع لتركيز عنصر ما فى صخر الطفلة مثلا مع تقدم تحوله إقليميا إلى الإردواز ثم الشست برتبه المنخفضة والمتوسطة والعالية وصولا حتى النيس gneiss.

وقد تفاوتت نتائج هذه الدراسات تفاوتا كبيرا، فبينما اكتشف شاو (Shaw 1954) عام 1954 عدم حدوث تغيرات ملحوظة فى تركيزات العناصر النزرة بين مختلف الرتب لمعظم العناصر فى الدراسة الكلاسيكية التى أجراها على صخور مكون ليتليتون Littleton فى نيوهامبشاير New Hampshire بالشمال الشرقى للولايات المتحدة؛ نرى دى فوتر (De Votre 1955) يعلن فى الدراسة التى أجراها عام 1955 أن هناك تغيرات ملموسة تحدث فى أنماط توزيع معظم العناصر عند انتقال الصخر من رتبة إلى أخرى. يؤكد شاو فى الدراسة الأولى أن تركيز معظم العناصر النزرة يظل ثابتا خلال عملية التحول، وهو ما يشجع على استخدام تركيزات العناصر النزرة فى الصخور المتحولة كوسيلة للتعرف على خواص الصخر الأصلى protolith وتحديد نوعيته. وقد تم تطبيق هذا

النهج فى دراسة أصل صخور الأمفيبوليت فى منطقة الطائف بالمملكة العربيـــة السـعودية وتأكدت نشأتها من أصل نارى (Nasseef 1971)؛ ذلك أن تحول الصخور القاعديـــة مثـل البازلت أو الجابرو إلى صخر الأمفيبوليت لا يصحبه أى تخفيف لأى من العناصر الممـــيزة لتلك الصخور مثل الكروميوم والنيكل والكوبالت والنحـــاس، فـــى حيـن تظــهر صخـور الأمفيبوليت المشتقة من صخور رسوبية ندرة شديدة لهذه العناصر وارتفاعًا نسبيا فى تركـيز الباريوم والرصاص.

على جانب آخر، فإن دراسة دى فوتر عام 1955التى ارتكزت على عدد كبير من التحاليل لمعادن مفصولة من صخور متحولة تنتمى إلى سحنات مختلفة تشير إلى أن اسـتبدال تجمع معدنى معين بتجمع معدنى آخر أثناء عملية التحول يصحبه إعادة توزيع وتفارق لكثـير من العناصر الرئيسة والنزرة. وكمثال، فإنه يقترح أن تحول صخر الهورنبلنديت من سـحنة إيبدوت ــ أمفيبوليت إلى سحنة الجرانيوليت يتسبب فى إطلاق كميات كبيرة مـــن عنـاصر الكروم والنيكل والنحاس والمغنسيوم، فى حين يتسبب التحول فى الاتجـــاه العكسـى لنفـس الصخر فى إطلاق كميات كبيرة من الرصاص والزنك والتيتانيوم والمنجنيز والحديد. وتظهر البيانات التى وردت فى ذلك البحث أن تحول كيلومترٍ مكعبٍ من صخر الــهورنبلنديت مــن سحنة إيبدوت أمفيبوليت إلى سحنة الجرانيوليت يمكن أن يصحبه إطلاق 8 مليون طن أكسـيد كروم و4 مليون طن أكسيد نيكل و 800 ألف طن أكسيد نحاس، أما التحول العكسى فيسـبب إطلاق 11 مليون طن أكسيد منجنيز و94 مليون طن أكسيد تيتانيوم و800 ألف طن أكســيد زنك و27 ألف طن أكسيد رصاص. ورغم أن هذه العملية يمكن أن تكون مصدرا ممتـــازا لكثير من العناصر الاقتصادية، إلا أن آلية استخلاصها وتركيزها على شكل رواسب معدنيـة لا تزال غير مقنعة، ولا يوجد ما يؤيد حدوثها فى أى مكان فى العالم، ويظل هذا التوقع فكرة جذابة أكثر منه حقيقة ملموسة.

مراجع الباب السابع

Barth, T. F. W. (1962) *Theoretical Petrology* 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, 416 p.

Dana, I. D. (1985) *Manual of Mineralogy*, 20th ed. Revised by C. S. Hurlbut, Jr. and C. Klein. New York: John Wiley and Sons.

De Votre, G. W. (1955) The role of adsorption in the fractionation and distribution of the elements, *J. Geol.* **63**: 159 - 190.

El Bayoumi, R. M. A. (1980) *Ophiolites and associated rocks of Wadi Ghadir, east of Gabal Zabara, Eastern Desert, Egypt*, Unpublished Ph. D. thesis, Faculty of Science, Cairo Unnivesity, Egypt.

Eskola, P. (1960) *Die Entstehung der Gesteine*. (Barth, Correns, Eskola,) (2nd ed.) Berlin: Springer-Verlag OHG, 347 p.

Fyfe, W. S., Turner, F. J. and Verhoogen, J. (1958) *Metamorphic Reactions and Metamorphic Facies*, Geol. Soc. Amer. Memoir, **37**

Goldschmidt, V. M. (1954) *Geochemistry*, Oxford at the Clarendon Press.

Krauskopf, K. B. (1979) *Introduction to Geochemistry* (2nd. ed.) Tokyo: McGraw Hill International student edition, 617 p.

Le Maitre, R. W. (1976) The chemical variability of some common igneous rocks, *J. Petrology*, **17**: 589 - 637.

Mason, B. (1966) *Principles of Geochemistry.* 3d ed. New York, John Wiley & Sons, Inc.

Mason, B. and Moore C. B. (1982) *Principles of Geochemistry* (4th. ed.) New York: John Wiley and Sons, 344 p.

Miyashiro, A. (1973) *Metamorphism and Metamorphic Belts*. New York:John Wiley & Sons, 492 p.

Nasseef, A. O. (1971) *The Geology of Northeastern At-Taif Area, Saudi Arabia.* Unpubl. Ph. D. thesis, University of Leeds, England.

Ramberg, H. (1952) *The Origin of Metamorphic and Metasomatic Rocks*, Chicago: University of Chicago Press, 317 p.

Rankama, K. and Sahama, Th. G. (1950) *Geochemistry*. Chicago: University of Chicago Press, 912 p.

Shanti, M. M. (1982) *Geology and Mineralization of Ash-Shizm and Jabal Ess Area.* Unpublished Ph. D. thesis, Faculty of Earth Sciences, KAU, Jeddah, Saudi Arabia.

Shaw, D. M. (1954) Trace elements in pelitic rocks. Part I,: Variations during metamorphism, *Bull. Geol. Soc. Amer.* **65**: 1151 - 1182.

Shaw, D. M. (1977) Trace element behavior during anatexis. In: *Magma genesis.* H. J. B. Dick (ed.), Bull. 96 Oregon Dept. of Geol. and Min. Inds., pp. 189 - 213.

Turner, F. J. (1981) *Metamorphic Petrology*. 2nd ed., New York: McGraw Hill, 524 p.

Winkler, H. G. F. (1979) *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. (5th. ed.) New York: Springer-Verlag, 348 p.



الباب الثامن

جيوكيميـــــــاء النظــــــائر

- النظـــــائر
- ظاهرة التحلل الإشعاعى

*قانون التحلل الإشعاعى *طرق التحلل الإشعاعى *ظاهرة التحلل الإشعاعى وتقدير عمر الصخور

- طرق تقدير أعمار المعادن والصخور

*طريقة روبيديوم ـ سترونشيوم * طريقة يورانيوم ـ ثوريوم ـ رصـاص
*طريقة بوتاسيوم ـ أرجون * طريقة كربون ـ 14

- النظائر المستقرة

*عمليات التجزؤ النظائرى *قياس التجزؤ النظائرى *اتجاهات عامة فـى ظاهرة التجزؤ النظائرى

- تطبيقات لظاهرة التجزؤ النظائرى

** نظائر الأكسجين والهيدروجين * نظائر الكربون * نظائر الكبريت*

النظـــائر

من المعلوم أن ذرة أى عنصر تتكون من جسم صغير الحجم يعرف بالنواة يدور حوله عـــدد من الإلكترونات فى مدارات مختلفة. تتركب النواة بدورها من نوعين رئيسين من الجسيمات المتناهية فى الصغر تعرف بالبروتونات والنيترونات. ويحدد عدد البرتونات فى الذرة اســـم العنصر وموقعه فى الجدول الدورى للعناصر. يطلق على عدد البروتونات فى الذرة مصطلح العدد الذرى atomic number، فى حين يطلق على مجموع عددى البروتونات والنيترونـــات فى الذرة مصطلح العدد الكتلى mass number، وذلك لأنهما يحددان الكتلة التقريبية للـــذرة. يكتب العدد الذرى عادة فى الجانب الأيسر السفلى لرمز العنصر، فى حين يكتب العدد الكتلـى فى الجانب الأيسر الأعـــلى للرمز، وعلى سبيل المثال يرمز لذرة الأكسجين بـــالرمز $^{16}_{8}O$ حيث عددها الذرى 8 وعددها الكتلى 16. ويمكن من هذا الرمز إدراك أن عدد النيترونـــات هو أيضا 8 ولكن هناك ذرات أخرى لعنصر الأكسجين تحتوى نواتها علـــى 9 وأحيانـــا 10 نيوترونات وبالتالى فإنها تكتب $^{17}_{8}O$ و $^{18}_{8}O$ على التوالى، ويمكن التغاضى عن كتابة العـــدد الذرى والاكتفاء بعدد الكتلة. يمكن أن يستخدم مصطلح "نويدة nuclide" كبديل لمصطلح "ذرة atom" وهو استخدام شائع فى الأدبيات النووية الحديثة.

يطلق على الذرات الثلاث المذكورة للأكسجين مصطلح نظائر isotopes، وتعنـــى باللاتينية "نفس المكان" وذلك لأنها تشغل مكانًا واحدًا فى الجدول الدورى للعناصر لتنـــاظر أو تساوى عدد البروتونات رغم اختلاف أعدادها الكتلية. تتكون بعض العناصر فى الطبيعة مـــن نظير واحد مثل الفلور والصوديوم والكوبلت، ولكن معظمها يتكون من نظيرين أو أكثر مثـــل الكربون والأكسجين والكبريت واليورانيوم وعادة ما تظل نسب النظائر فى العنصر الواحـــد ثابتة ما لم يحدث لهذه الذرات تحلل إشعاعى radioactive decay أو تجزؤ نظائرى isotopic fractionation.

تصنيف النظائر

تصنف النظائر الموجودة فى الطبيعة تحت نوعين أساسيين:

• ***نظائر مستقرة stable isotopes***

وهى النوع الغالب من النظائر فى الطبيعة، ومن أمثلتها نظائر الأكسجين ^{16}O ^{17}O ^{18}O والكبريت ^{32}S ^{33}S ^{34}S ^{36}S.

• ***نظائر مشعة radioactive isotopes***

وهى أقل وفرة فى الطبيعة، ويرجع سبب نشاطها الإشعاعى إلى احتواء نوياتها على طاقة زائدة تعمل دائمًا وتلقائيًا على التخلص منها.

ويلاحظ أن بعض العناصر يكون كل نظائرها الموجود فى الطبيعة مستقر، كما فى حالة الأكسجين، وبعضها يكون كل نظائرها مشع، كما فى حالة اليورانيوم ^{238}U, ^{235}U, ^{234}U، وبعضها يكون خليطا من النظائر المستقرة والمشعة مثل الكربون الذى يتكون فى كثير من المواد من النظيرين ^{12}C و ^{13}C المستقرين والنظير ^{14}C المشع. ويعتقد البعض أن الاستقرار المطلق غير موجود، وأن جميع العناصر غير مستقرة، ولكن كميات الطاقة الزائدة فى نوياتها ضئيلة جدا، وبالتالى بدرجة لا تسمح بقياسها بالأجهزة المستخدمة حاليا، أى إنها من الناحية العملية تعتبر مستقرة.

وهناك تقسيم آخر للنظائر يعتمد على ما إذا كان وجود النظير طبيعيا natural (فى الطبيعة) أم أنه ناتج عمليات تصنيع فى المفاعلات الذرية أو المعجلات أو ما إلى ذلك، ويسمى مّصنعًا synthetic أو اصطناعى artificial. ورغم الاستخدامات العديدة لهذا النوع الأخير (المصنع) فى الجيولوجيا، خاصة فى مجال اقتفاء تحركات المياه الجوفية وفى أعمال سبر الآبار، إلا أن الذى يهمنا من فرع جيوكيمياء النظائر فى هذا الكتاب، هو القسم الأول الموجود فى الطبيعة من حولنا؛ أى إننا سنتعامل فى هذا الباب مع النظائر الطبيعية بنوعيها، المشع والمستقر.

علم جيوكيمياء النظائر

هو العلم الذى يبحث فى مسببات ودلالات التغير فى نسب نظائر العناصر المختلفة الموجودة فى المواد الجيولوجية من معادن وصخور وخامات ومياه وبترول. أما عن المسببات، فإنها ترجع إلى ظاهرتين رئيستين هما **التحلل الإشعاعى والتجزؤ النظائرى**، وأما عن الدلالات فإنها تنطوى تحت فرعين رئيسين:

1) فرع يعتمد على دلالة التغيرات التى تسببها ظاهرة التحلل الإشعاعى، وأهم تطبيقاته فى مجال تحديد أعمار الصخور والمعادن ومصادر نشأتها تحت مسمى علم تأريخ الأرض geochronology.

2) فرع يعتمد على دلالة التغيرات التى تحدثها ظاهرة التجزؤ النظائرى، وأهم تطبيقاته فى مجال حديث نسبيًا يتعلق باستنتاج بيئات تكوّن الصخور والمعادن أو المتغيرات البيئية التى تعرضت لها، ويسمى علم جيوكيمياء النظائر المستقرة stable isotope geochemistry وأحيانًا علم جيوكيمياء النظائر البيئية environmental isotopes geochemistry، وأحيانًا أخرى جيوكيمياء النظائر الخفيفة light isotope geochemistry.

ظاهرة التحلل الإشعاعى

يرجع السبب فى تأخر اكتشاف ظاهرة التحلل الإشعاعى حتى حوالى عام 1890 ميلادية إلى عدم إمكانية التعرف على الأشعة التى تنتج عن هذه الظاهرة بوساطة الحواس الطبيعية للإنسان فهى لا ترى ولا تشم ولا تسمع ولا يمكن الكشف عنها إلا بوساطة أجهزة إلكترونية معينة. وقد تم الكشف عن هذه الظاهرة مصادفة عندما كان العالم الفرنسى هنرى بيكرل Henri Becquerel يجرى تجارب على أملاح اليورانيوم وما تصدره من تفلور fluorescence عند تعرضها لأشعة فوق بنفسجية، ثم اتضح له أن هذه الأملاح يصدر عنها إشعاع غير مرئى بطريقة تلقائية، أى دون إثارتها بأى عامل خارجى، وأن هذه الأشعة قادرة على اختراق الورق الأسود الذى يغلف الألواح الفوتوغرافية، بل ويؤثر فيها بنفس طريقة

الضوء العادى. مع مزيد من التجارب تأكد بيكرل أن عنصر اليورانيوم هو الذى يصدر هذه الإشعاعات بغض النظر عن نوعية المركب الذى يدخل فيه، فلاحظ مثلا أن جميع معادن اليورانيوم المعروفة حتى ذلك الوقت — مع تعدد تركيباتها الكيميائية — تصدر هذه الإشعاعات والتى تؤثر فى الألواح الفوتوغرافية المغلفة بدرجات متفاوتة. قدم بيكرل نتائج هذه الاكتشافات فى محاضرة ألقاها فى أكاديمية العلوم بباريس عام 1896 وما نحسبه كان يدرى أو يتوقع ما ستحدثه هذه النتائج من تطور خطير فى العقود التالية فى نشأة وتطور علوم الفيزيقا الذرية والنووية والكيمياء الإشعاعية، وما تبع ذلك من تغير فى تاريخ البشرية على وجه العموم.

أثارت محاضرة بيكرل اهتمام عدد من شباب العلماء الذين استمعوا إليها، ومن بينهم بيير كورى Pierre Curie وزوجته مارى (مدام كورى) Marie Curie وكانا يدرسان بجامعة السوربون بفرنسا. اهتمت مارى كورى Marie Curie بمحاولة اكتشاف عناصر أخرى شبيهة باليورانيوم — أى تصدر إشعاعات تلقائيًا — وتكلل مجهودها بالنجاح فى اكتشاف إشعاعية الثوريوم، ثم اكتشفت أيضا شيئا فى غاية الأهمية وهو أن معادن اليورانيوم والثوريوم الطبيعية تصدر إشعاعات أكثر كثافة من أملاح اليورانيوم النقية والمعدة كيميائيًا وتساءلت لماذا ؟. ورجحت أن هناك عنصرًا أو مصدرًا آخر فى هذه المعادن غير اليورانيوم يسبب هذا النشاط المتزايد، لذلك أرسلت فى طلب عينة من خامات اليورانيوم من مناجمه المعروفة فى تشيكوسلوفاكيا، وعكفت على دراستها بطريقة منهجية للبحث عن العنصر المشع الذى افترضته، وبالمثابرة والتعمق وفقت مرة أخرى إلى اكتشاف عنصرين جديدين هما البولونيوم والراديوم، ونظرا لكثافة الأشعة التى يصدرها الأخير نسبت ظاهرة النشاط الإشعاعى إليه وسمتها radioactivity.

تتابعت الاكتشافات فى بداية القرن الحالى، فاكتشف العالم الإنجليزى إرنست راذرفورد Ernest Rutherford أن الأشعة الصادرة من المواد المشعة تتكون من ثلاث أنواع سماها ألفا وبيتا وجاما؛ الأولى عبارة عن نويات هليوم، والثانية إلكترونات، وأما الأخيرة فهى أشعة كهرومغنطيسية شبيهة بأشعة إكس التى اكتشفها رونتجون Roentgen فى وقت سابق. قادت الدراسات التى يجريها راذرفورد ومعه العالم فردريك صودى Frederick

Scanned by CamScanner

Soddy إلى صياغة قانون التحلل الإشعاعى، ثم أضاف راذرفورد أول تصور عن تركيب الذرة ثم عن تركيب النواة، ثم اقترح صودى كلمة نظائر للذرات التى لها نفس عدد البروتونات وتختلف فى عدد النيوترونات. وتجدر الإشارة هنا إلى أن جميع نظائر عنصر ما، سواء مستقرة أو مشعة، تتشابه فى خواصها الكيميائية، ولا يمكن لأى تفاعل كيميائى أن يتعامل مع نظير دون الآخر. ذلك لأن التفاعلات الكيميائية تتعامل مع مدارات الإلكترونات الخارجية للذرة والتى لا تختلف بين نظير وآخر.

اجتذبت ظاهرة التحلل الإشعاعى الجيولوجيين وتوقعوا أن تكون لها انعكاسات كبيرة على معرفة عمر الأرض، وهى مشكلة كانت تستحوذ على اهتمام كبير فى ذلك الوقت، وكان يقود العمل فى هذا المجال العالم الإنجليزى أرثر هولمز Arthur Holmes. ويمكن القول إن المفاهيم الأساسية عن ظاهرة التحلل الإشعاعى تحددت منذ ذلك الوقت على النحو التالى:

• أنها عملية تلقائية لا تتأثر بأى عوامل خارجية مهما بلغت شدتها. ويعنى ذلك أن عملية التحلل أو معدلها لا تتأثران بالتغيرات فى البيئة المحيطة من حرارة أو ضغط، فمعدل تحلل ذرات اليورانيوم داخل صهارة تتجاوز حرارتها الألف درجة مئوية وعلى أعماق تصل إلى 30 كم تحت سطح الأرض هو نفس معدل تحلل ذرات اليورانيوم فى صخور جرانيتية فى المناطق القطبية مكشوفة عند سطح الأرض.

• أنها ترجع إلى طاقة زائدة فى نويات العنصر المشع يتم التخلص منها فى صور جسيمات ألفا وبيتا مصحوبة بأشعة جاما، وبالتالى فإن عملية التحلل تستمر دون توقف وبمعدل ثابت حتى يتلاشى فائض الطاقة كلية.

• أنها لا تتأثر بما إذا كان العنصر المشع نقيًا أم مرتبطًا فى مركب كيميائى مهما بلغ تعقيده.

• أنها تخضع لقانون التحلل الإشعاعى الذى حدد صيغته رازفورد وصودى عام 1902.

قانون التحلل الإشعاعى

عندما توجد أعداد كبيرة من ذرات نظير مشع فى كيان ما، فإن تحللها تحكمه قاعدة إحصائية تقول بأن عدد ذرات النظير "N" التى يمكن أن تتحلل فى وحدة زمن معينة "T" تتناسب مع العدد الكلى لذرات هذا النظير:

$$dN/dT \propto N \qquad (1-8)$$

يمكن تحويل هذه المعادلة التناسبية إلى معادلة متساوية الطرفين بتقديم ثابت تناسب λ يطلق عليه ***ثابت التحلل decay constant*** وتصبح المعادلة:

$$-dN/dT = \lambda N \qquad (2-8)$$

يلاحظ أننا قد أدخلنا علامة الناقص على الطرف الأيسر وذلك للتعبير عن أن التغير بالنقصان. وعليه يمكن أن يعرف ثابت تحلل decay constant أى نظير مشع بأنه احتمالية تفكك هذا النظير فى فترة زمنية معينة، وهى صفة ذاتية لهذا النظير لا تتأثر قيمتها، كما ذكرنا سابقا، بالحالة الكيميائية للنظير أو الظروف البيئية المحيطة به. إذا أجرينا عملية تكامل للمعادلة السابقة نحصل على

$$-\int \frac{dN}{N} = \lambda \int dT \qquad (3-8)$$

وهو ما يقود إلى

$$-\ln N = \lambda T + C \qquad (4-8)$$

حيث C هى ثابت التكامل والذى يمكن تقديره من أن N تساوى N_0 عندما تكون T تساوى صفر، ومنها

$$C = -\ln N_o \qquad (5-8)$$

وبالتعويض فى المعادلة (8–4) عن C نحصل على

$$-\ln N = \lambda T - \ln N_0 \tag{6-8}$$

$$\ln N - \ln N_0 = -\lambda T$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda T$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda T} \tag{7-8}$$

$$N = N_0 e^{-\lambda T} \tag{8-8}$$

حيث تمثل N_0 العدد الأصلى للذرات المشعة فى الكيان، وتعبر N عن عدد ذرات النظير المشع الموجودة بعد فترة من الزمن T. تعرف المعادلة (8–8) بقانون التحلل الإشعاعى، وهى أساس جميع العمليات الحسابية التى تستخدم فى التعامل مع التحلل الإشعاعى لجميع أنواع النظائر المشعة مهما اختلفت قيم معامل التحلل.

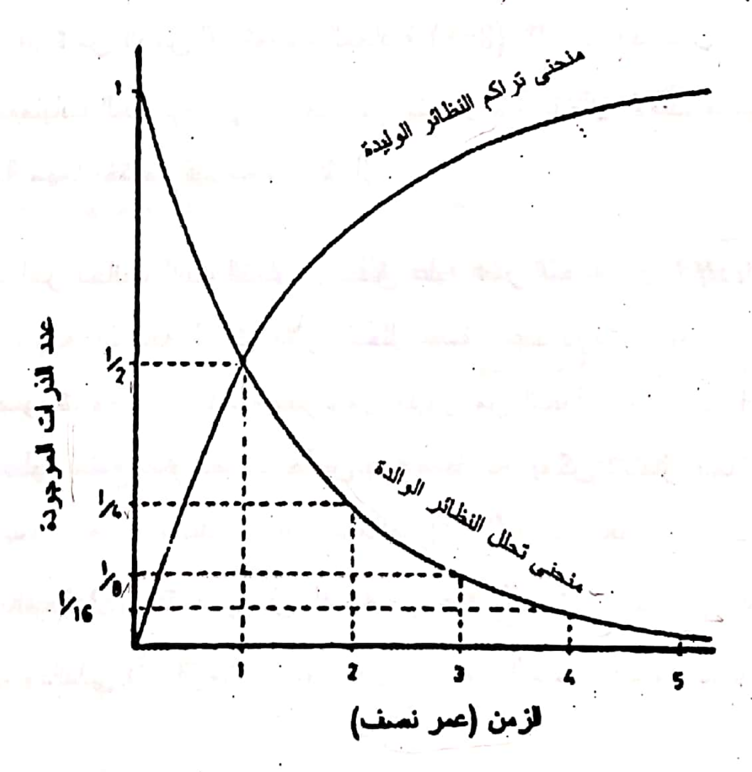
هناك ثابت آخر بجانب ثابت التحلل λ يطلق عليه ***عمر النصف half life***، يستخدم لتمييز أية ذرة مشعة. ويعرف بأنه الوقت اللازم لتحلل نصف عدد ذرات عنصر ما مشع فى أية مادة وعلى أية صورة. وقد تقدر قيمته بجزء من مليون من الثانية، وقد تصل إلى بلايين السنين، أى إن لكل نظير مشع عمر نصف خاص به ومميز له. يمكن اشتقاق العلاقة بين ثابت التحلل وثابت عمر النصف بإعادة ترتيب المعادلة (8–7) بحيث نعوض عن الجانب الأيسر فى المعادلة بالقيمة 1/2 مفترضين أن النسبة بين عدد الذرات المتبقية إلى عدد الذرات الأصلية هو 1إلى 2، وبالتالى فإن الزمن T يصبح زمن عمر النصف ويرمز له $T_{1/2}$ وتصبح المعادلة:

$$\ln \frac{1}{2} = -\lambda T_{1/2}$$

ومنها تشتق العلاقة

$$T_{1/2} = \ln 2/\lambda \quad = 0.69315 /\lambda$$

من ذلك يتضح أنه كلما صغرت قيمة λ أى كلما قل عدد الذرات التى تتحلل فى وحدة زمنية معينة كلما كبرت قيمة عمر النصف. يلاحظ أن التناقص الذى يتم فى عدد الذرات المشعة نتيجة عملية التحلل الإشعاعى يصحبه زيادة فى عدد نوع آخر من الذرات تتولد نتيجة تحول الذرة المشعة إلى أخرى مستقرة (أو أكثر استقراراً) ويسمى هذا النوع بالنظائر ذات النشأة الإشعاعية radiogenic isotopes، كما يطلق عليها أيضا النظائر الوليدة daughter isotopes؛ تمييزا لها عن النظائر الوالدة أو الأم parent isotopes، أى تلك التى ينتج عن تحللها النظائر الوليدة. ويمكن تصوير العلاقة بين النوعين باستخدام منحنى يمثل التغير فى عدد ذرات كل نوع مع الزمن الذى يعبر عنه بوحدات زمنية قيمة أى منها فترة نصف عمر النظير المشع (شكل 8-1).



شكل 8-1 تحلل النظائر المشعة (الوالدة) وتراكم النظائر الوليدة. يلاحظ أن الزمن اللازم لتحلل نسبة معينة من النظير يكون ثابتا بغض النظر عن عدد الذرات الموجودة فى الأصل.

عن: فور (Faure 1986).

يظهر هذا الشكل تناقص عدد ذرات النظائر الوالدة بمعدل أسى exponential وتزايد عدد ذرات النظائر الوليدة بنفس المعدل، كما يظهر أن عدد الذرات التى تتحلل فى فترة عمر النصف تعتمد على عدد ذرات النظائر الوالدة المتبقية فى الكيان فى بداية هذه الفترة. ويجب أن نؤكد هنا على أن زمن بقاء أية ذرة مشعة دون تحلل، يمكن أن يتراوح بين الصفر ومالا نهاية، وأنه ليس له أية علاقة بالمدة الزمنية السابقة لبقاء النظير؛ بل يعتمد ذلك على ***النشاط الإشعاعى radioactivity*** لهذه الذرة.

ويمكن تعريف النشاط الإشعاعى بأنه احتمالية أن تتحول الذرة تلقائيًا وبمعدل يمكن تحديده إلى ذرة أخرى فى محاولة للوصول إلى كيان أكثر استقرارًا عن طريق إخراج طاقة فى صورة أشعة متنوعة. فإذا كانت هذه الاحتمالية غير موجودة أو منخفضة تصبح الذرة مستقرة أو ضعيفة الإشعاعية، أما إذا كانت الاحتمالية عالية فإن الذرة تكون عالية الإشعاعية. فإذا كان خروج الطاقة الزائدة يتم فى خطوات متتابعة قبل الوصول إلى حالة الاستقرار فيتكوّن فى هذه الحالة ما يعرف بالسلسلة المشعة radioactive chain.

طرق التحلل الإشعاعى

تتخلص الذرات المشعة من الطاقة الزائدة فى نوياتها بعدة طرق، نكتفى منها هنا بطرق التحلل ذات الأهمية الجيولوجية:

- **تحلل ألفا alpha decay**

وفيه تخرج الطاقة الزائدة من النظير المشع فى شكل جسيمات ألفا يتكون كل منها من ذرة هليوم منزوعة الإليكترونات أى تحتوى فقط على عدد 2 بروتون وعدد 2 نيوتـرون. يترتب على خروج هذه الجسيمات أن تنقص كتلة الذرة أربع وحدات بينما ينقص العدد الذرى وحدتين فقط، مثلا:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\mathrm{Th} + \alpha^{(2+)}$$

$$^{147}_{62}\mathrm{Sm} \rightarrow {}^{143}_{60}\mathrm{Nd} + \alpha^{(2+)}$$

• **تحلل بيتا beta decay**

وفيه تخرج الطاقة الزائدة من نواة النظير المشع فى شكل جسيمات البيتا ويتم ذلك بواحدة أو أكثر من الطرق التالية:

- تحلل بتحول أحد نيوترونات النواة إلى بروتون وإلكترون وانطلاق الإلكترون بعد ذلك من النواة بسرعة فائقة (قريبة من سرعة الضوء) فى شكل جسيمات البيتاβ السالبة الشحنة والتى تسمى "نيجاترونات negatrons". يترتب على هذا التحول زيادة العدد الذرى بوحدة واحدة بسبب الزيادة الحاصلة فى عدد بروتونات النواة، مما يعنى تحول النظير إلى العنصر الذى يليه فى الجدول الدورى للعناصر فى حين لا يتغير العدد الكتلي. مثال ذلك:

$$^{40}_{19}K \rightarrow {}^{40}_{20}Ca + \beta$$

$$^{87}_{37}Rb \rightarrow {}^{87}_{38}Sr + \beta$$

- تحلل بالأسر الإلكترونى electron capture وفيه يتم أسر أحد الإلكترونات المدارية بوساطة نواة النظير المشع. ويترتب على ذلك تحول أحد البروتونات إلى نيوترون، وينتج عن هذا التحول نقص العدد الذرى بواحد مع بقاء العدد الكتلى ثابتًا، مثال ذلك:

$$^{40}_{19}K + e \rightarrow {}^{40}_{18}Ar + \nu + Q$$

- تحلل بوزيترونى وفيه يتحول أحد البروتونات إلى نيوترون وينتج عن هذا التحول ظهور إلكترونات موجبة الشحنة تسمى "بوزيترونات positrons"، تنطلق فى شكل أشعة بيتا الموجبة. يترتب على هذا التحول أيضا نقص العدد الذرى بواحد مع بقاء العدد الكتلى ثابتًا. مثال ذلك:

$$^{40}_{19}K \rightarrow {}^{40}_{18}Ar + \beta^{+} + \nu + Q$$

• **انبعاث جاما gamma emission**

ويتضمن انتقال نواة من مستوى طاقة مرتفع إلى آخر أقل بإطلاق أشعة كهرومغنطيسية لا يصحبها أى تغير فى الشحنة أو الكتلة. ويلاحظ هنا أن أشعة جاما تصدر دائما مصاحبة لإحدى طرق التحلل السابقة، ولا يشكل انبعاث جاما بالتالى آلية مستقلة للتحلل.

قانون التحلل الإشعاعى وتقدير عمر الصخور

عندما تتبلور بعض المعادن فإنه يدخل فى بنائها الذرى عنصر أو أكثر من العناصر المشعة ومع مرور الزمن تتراكم نواتج تحلل هذا العنصر، وطبيعى أنه كلما زادت الفترة الزمنية التى تمر منذ تبلور المعدن (عمر المعدن) كلما زادت الكمية المتراكمة من النظائر الوليدة، وعليه يستخدم قانون التحلل الإشعاعى فى تقدير عمر الصخور مرتكزًا على افتراضين هامين هما:

1- قيمة ثابت التحلل λ لم تتغير خلال الزمن الجيولوجى. ولا يوجد اعتراض على هذا الافتراض من منطلق أنه مرتبط بتفاعل نووى لا يتأثر بأى تقلبات فى البيئة الجيولوجية من حرارة أو ضغط مهما بلغت شدتها، أو بأية تغيرات فى التركيب الكيميائى مهما وصل تعقيدها.

2- محافظة المعدن على كيانه مغلقا closed system منذ تكونه وحتى وقت تحليله لتقدير العمر. بمعنى آخر، عدم حدوث إضافة أو تسرب للنظائر الوالدة أو الوليدة من هذا الكيان. تتفاوت درجات قبول هذا الافتراض خاصة عند الحصول على أعمار نظائرية غير مقبولة جيولوجيا والتى ترجع عادة إلى تسرب النظير الوليد إلى خارج الكيان مما ينقص من عمر المعدن أو الصخر، أو إضافة الجزء المتسرب إلى معدن آخر مما يزيد من عمره أو عمر الصخر الحاوى له.

يطلق على الأعمار النظائرية التى ترتكز على افتراضات غير مؤكدة أعمارًا تصورية أو نموذجية model ages، بمعنى أن الأعمار تشير إلى تصور معين للتاريخ الجيولوجى للصخر أو المعدن، والذى قد يتفق أو يتعارض مع الشواهد الجيولوجية الأخرى، فإذا قام دليل فى وقت لاحق يهدم التصور أو النموذج المقترح سقط العمر المحسوب وأصبح بلا قيمة أو دلالة عملية. وسوف يلاحظ القارئ فى الصفحات التالية، التى نشرح فيها باختصار، الطرق المستخدمة فى تقدير أعمار المعادن والصخور، وكيف أنها جميعا ترتكز على افتراضات متماثلة أو متشابهة وأن الاختلافات بينها تعود إلى اختلاف السلوك الكيميائى للنظائر الوالدة والوليدة.

طرق تقدير أعمار المعادن والصخور

طريقة روبيديوم- سترونشيوم

الروبيديوم هو أحد العناصر القلوية النزرة، وهو مرافق دائم للبوتاسيوم أثناء تبلور الصهارة، يزيد بزيادته ويقل بنقصانه، مع تغير منتظم فى النسبة K/Rb نحو النقصان بتقدم التبلور التجزيئى. وبشكل عام، فإن الروبيديوم تزيد وفرته النسبية فى الصخور الفلسية والمتوسطة ويزداد نقصانه فى الصخور المافية وفوق المافية، شأنه فى ذلك شأن البوتاسيوم. ولعنصر الروبيديوم نظيران ^{85}Rb و ^{87}Rb الأول مستقر والثانى مشع. يتحلل الأخير بانبعاث جسيمات البيتا إلى نظير مستقر هو ^{87}Sr وعليه تصبح معادلة تحلله الإشعاعى كالتالى:

$$^{87}Sr = {}^{87}Sr_0 + {}^{87}Rb(e^{\lambda t} - 1)$$

حيث ^{87}Sr هى كمية سترونشيوم 87 المقاسة حاليا فى المعدن أو الصخر و $^{87}Sr_0$ هى كمية نفس النظير فى الصخر عند بداية تكونه (تبلوره) و ^{87}Rb هى كمية نظير الروبيديوم 87 الموجودة حاليا فى المعدن أو الصخر و λ هى ثابت تحلل الروبيديوم 87 المشع و t هى عمر المعدن. ولما كان قياس نسب النظائر أسهل عمليًا من قياس العدد المطلق للذرات، فإنه يمكن إعادة كتابة هذه المعادلة بعد قسمة كافة أطرافها على كمية نظير مستقر آخر غير إشعاعى النشأة nonradiogenic مثل ^{86}Sr على النحو التالى:

$$^{87}Sr/^{86}Sr = \left(^{87}Sr/^{86}Sr\right)_0 + {}^{87}Rb/^{86}Sr\left(e^{\lambda t} - 1\right) \qquad (1-8)$$

هذه المعادلة يمكن أن توضع فى صورة أخرى هى:

$$t = 1/\lambda \ln\left[\frac{\left(^{87}Sr/^{86}Sr\right)_p - \left(^{87}Sr/^{86}Sr\right)_0}{^{87}Rb/^{86}Sr} + 1\right] \qquad (2-8)$$

– القيمة المتفق عليها حاليا لثابت التحلل λ هى 1.42×10^{-11} فى السنة وهى تقابل عمر نصف ^{87}Rb مقداره 48.8 بليون سنة. ونظرا لبطء معدل التحلل بدرجة كبيرة فإن التحديد الدقيق لهذه القيمة يواجه بعض الصعوبة، كما أنه يحد من إمكانية استخدام هذه الطريقة فى حساب عمر الصخور الحديثة نسبيًا.

– القيمة $(^{87}Sr / ^{86}Sr)_p$ تحدد معمليا بفصل جزء من السترونشيوم الموجود فى الصخر أو المعدن كيميائيا فى صورة نقية ثم قياس نسبة النظيرين باستخدام جهاز مطياف الكتلة mass spectrometer .

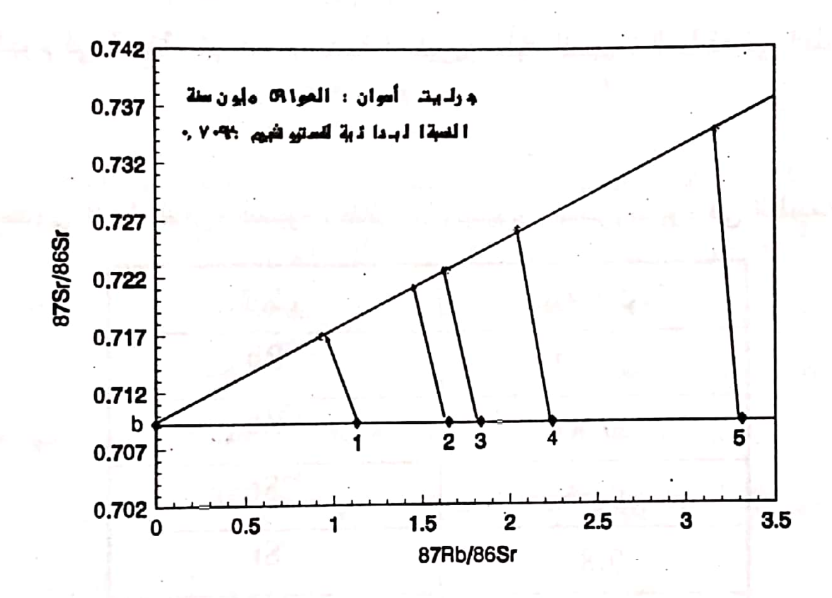
– القيمة $^{87}Rb / ^{86}Sr$ تحدد معمليا أيضا بقياس تركيز كل من العنصرين الروبيديوم والسترونشيوم فى العينة، ثم حساب نسبة النظيرين طبقا لنسبهما المطلقة فى الطبيعة (جدول 8-1).

جدول 8-1 الوفرة النسبية لنظائر الروبيديوم والسترونشيوم فى الطبيعة

النظير	نسبته المئوية
^{85}Rb	72.17
^{87}Rb	27.83
^{84}Sr	0.56
^{86}Sr	9.87
^{87}Sr	7.04
^{88}Sr	82.53

–القيمة $(^{87}Sr / ^{86}Sr)_0$ تمثل النسبة البدائية initial ratio التى كانت موجودة فى الصخر أو المعدن عند تبلوره. بالطبع لا يمكن قياس هذه القيمة ولكن يمكن تقديرها بعدة طرق لعل أهمها وأكثرها شيوعًا طريقة خط الأعمار المتساوية isochron، وذلك بتحليل مجموعة من العينات (يفضل ألا تقل عن خمسة) تمثل الصخر المراد تحديد عمره أو مجموعة معادن مختلفة مفصولة منه.

ففى حالة تقدير عمر جرانيت أسوان الشهير مثلا، تم قياس تركيز الروبيديوم والسترونشيوم فى خمسة عينات ممثلة، ثم حسبت بالتالى النسبة $^{87}Rb/^{86}Sr$ ثم قيست نسب نظائر $^{87}Sr/^{86}Sr$ فى نفس العينات، ثم رسمت إحداثيات النسب النظائرية المذكورة كما فى شكل 8–2. يمد خط مستقيم بين النقاط الخمس حتى يتقاطع مع المحور الرأسى عند نقطة b وهى تمثل النسبة البدائية التى تقابل قيمة لعينة افتراضية لا تحتوى على أى روبيديوم، أى عند نسبة $^{87}Rb/^{86}Sr$ تساوى صفرًا. تحت هذه الظروف تصبح المعادلة 8–2 معادلة خط مستقيم $y = b + mx$ حيث تكون قيمة الميل m مساوية للقيمة $(e^{\lambda t} -1)$ وباختبار أى نقطة على المنحنى لها الإحداثيات x و y وباستخدام قيمة b المحددة فإنه يمكن حل المعادلة للقيمة t وهى عمر الصخر.



شكل 8–2 منحنى الأعمار المتماثلة (أيزوكرون) لجرانيت أسوان.

عن: حشاد وآخرين (Hashad *et. al.* 1972).

يعطى جدول 8–2 تركيزات الروبيديوم والسترونشيوم فى مجموعة عينات جرانيت أسوان. ويلاحظ تفاوت التركيزات من عينة إلى أخرى مما ينتج عنه تفاوت فى النسبة $^{87}Rb/^{86}Sr$.

فى جميع هذه العينات كان التركيب النظائرى للسترونشيوم وبالذات النسبة $^{87}Sr/^{86}Sr$ متماثلا فى جميع العينات وقت تبلور الصخر أو المعدن، وهذا التركيب يمثل

بالخط الأفقى الممتد فى شكل 8-2 من نقطة التقاطع b والمار بالنقاط 1-2-3-4-5 وتمثل الأسهم الصاعدة من هذه النقاط مقدار التغير الذى طرأ على هذه النسبة مع الزمن فى كل عينة نتيجة تفاوت تركيز الروبيديوم بينها.

يدل انتظام النقاط الخمس على خط مستقيم فى شكل 8-2 أن جميع العينات حافظت على كيان مغلق خلال الزمن الجيولوجى، ولولا ذلك لأعطت القياسات نقاطا غير منتظمة على الخط المستقيم نتيجة لحدوث إضافة أو تسرب للنظائر الوالدة أو الوليدة فى بعض العينات نتيجة عوامل جيولوجية متباينة، فإذا زاد تشتت القيم حول الخط المستقيم عن حد معين اتسع مدى الخطأ المحتمل فى حساب العمر، وبالتالى فقد العمر المحسوب قيمته العلمية.

جدول 8-2 تحاليل الروبيديوم والسترونشيوم ونظائرهما فى جرانيت أسوان

رقم العينة	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$^{87}Rb/^{86}Sr$
1	90	277	0.7168	0.9305
2	110	219	0.7210	1.4552
3	109	193	0.7225	1.6364
4	115	163	0.7260	2.0439
5	155	142	0.7347	3.1660

عن: حشاد وآخرين (Hashad *et. al*. 1972).

تستخدم طريقة روبيديوم- سترونشيوم فى حساب أعمار الصخور النارية الفلسية والمتوسطة أو التى تحتوى عادة على نسبة من البوتاسيوم تزيد عن 2% حيث يحل الروبيديوم بسهولة مكان البوتاسيوم فى البناء الذرى لتماثل الشحنة وتقارب نصف القطر الأيونى. ويمكن أن تجرى التحاليل على عينات صخرية كاملة أو على معادن مفصولة مثل معادن الفلسبار البوتاسى والميكا. ويلاحظ هنا أنه عند تحليل عينة معدن غنى بالروبيديوم (مثل بعض أنواع الميكا أو الفلسبار البوتاسى كالأمازونيت) فإن نسبة $^{87}Sr/^{86}Sr$ الحالية تكون عالية، مما يترتب عليه إمكانية افتراض قيمة $^{87}Sr/^{86}Sr$ بدائية لحساب عمر تصورى أو

نموذجى model age باستخدام عينة واحدة، دون أن يؤثر ذلك تأثيراً ذا دلالة على مدى صحة العمر المحسوب.

عند حساب عمر صخر بطريقة خط الأعمار المتماثلة نحصل بجانب العمر على قيمة التركيب النظائرى البدائى للسترونشيوم ($(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$)، ولهذه القيمة أهمية كبيرة فى الدراسات البترولوجية حيث تشير إلى البيئة أو مستوى العمق الذى تكونت فيه الصهارة التى أعطت بتبلورها الصخر المحدد عمره. فإذا كان مصدر هذه الصهارة هو الوشاح mantle الفقير فى عنصر البوتاسيوم وبالتالى الروبيديوم، فإن النسبة البدائية للسترونشيوم تكون منخفضة وتتراوح بين حوالى 0.7015 و 0.7030 فى حين لو كانت الصهارة قد تكونت فى القشرة السفلية، فإن النسبة البدائية تكون أعلى بعض الشيء وتصل إلى 0.7050، أما إذا تكونت الصهارة بالانصهار الجزئى لصخور القشرة الأرضية العلوية الغنية بالبوتاسيوم، فإن النسبة البدائية للسترونشيوم تبدأ من 0.7080 وقد تتجاوز ذلك بكثير. أما النسب المحصورة بين القيمة 0.7050 والقيمة 0.7080 فإنها تشير فى الغالب إلى خلط صهارة أولية مشتقة من الوشاح أو القشرة السفلية بصخور من القشرة العلوية أثناء مكوثها فى غرف الصهارة. يلاحظ أن هذه النسبة تتوقف أيضا على عمر القشرة التى اشتقت منها الصهارة فتكون النسبة أقل ما يمكن فى صهارة مشتقة من قشرة فقيرة فى الروبيديوم لها عمر صغير عند اشتقاق الصهارة. وبالتالى يعد التركيب النظائرى الأولى للسترونشيوم مؤشرًا جيدًا لمصدر الصهارة خاصة أن عمليات التبلور التجزيئى أو التفاضل الصهيرى لا تؤثر على هذه النسبة.

كذلك تستخدم الطريقة فى حساب أعمار بعض الصخور المتحولة من أصل نارى. ويقتصر هنا إجراء القياسات على العينات الصخرية الكاملة بافتراض أن النظائر الوالدة والوليدة تتحرك بدرجات متفاوتة أثناء عملية التحول، وأن هجرتها من مكمنها الأصلى لا تتجاوز فى معظم الحالات بضع سنتيمترات، وأنها لم تنفلت من الصخر كلية، ولكن حدث مجرد إعادة توزيع، وبالتالى تصبح عينة صخرية بحجم اليد كيانا كاملا مستقلا لم يتعرض لأى انفتاح خارجى.

بالنسبة للصخور الرسوبية لم تلاق هذه الطريقة إلا نجاحا محدودا للغاية، واقتصر استخدامها على معدن الجلوكونيت فى بعض الصخور، وذلك لاحتواء مثل هذه الصخور عادة

على حبيبات منقولة detrital مما يجعلها تعطى عمرا قريبا من عمر الصخر المصدر لهذه الحبيبات، فإذا حدث وتعرضت هذه الصخور إلى تحول إقليمى متوسط أو عال نتج عنه إعادة توزيع النظائر بين الحبيبات المنقولة والمعادن الترسبية الأخرى، فإنه يمكن حساب عمر هذا التحول بنفس طريقة منحنى الأعمار المتماثلة (الأيزوكرون) المذكورة أعلاه ويطلق عليه أحيانا عمر التجانس age of homogenization إشارة إلى أنه يمثل العمر منذ إعادة توزيع النظائر بحيث تكون نسبها متجانسة فى كل أجزاء الصخر.

طريقة يورانيوم – ثوريوم – رصاص

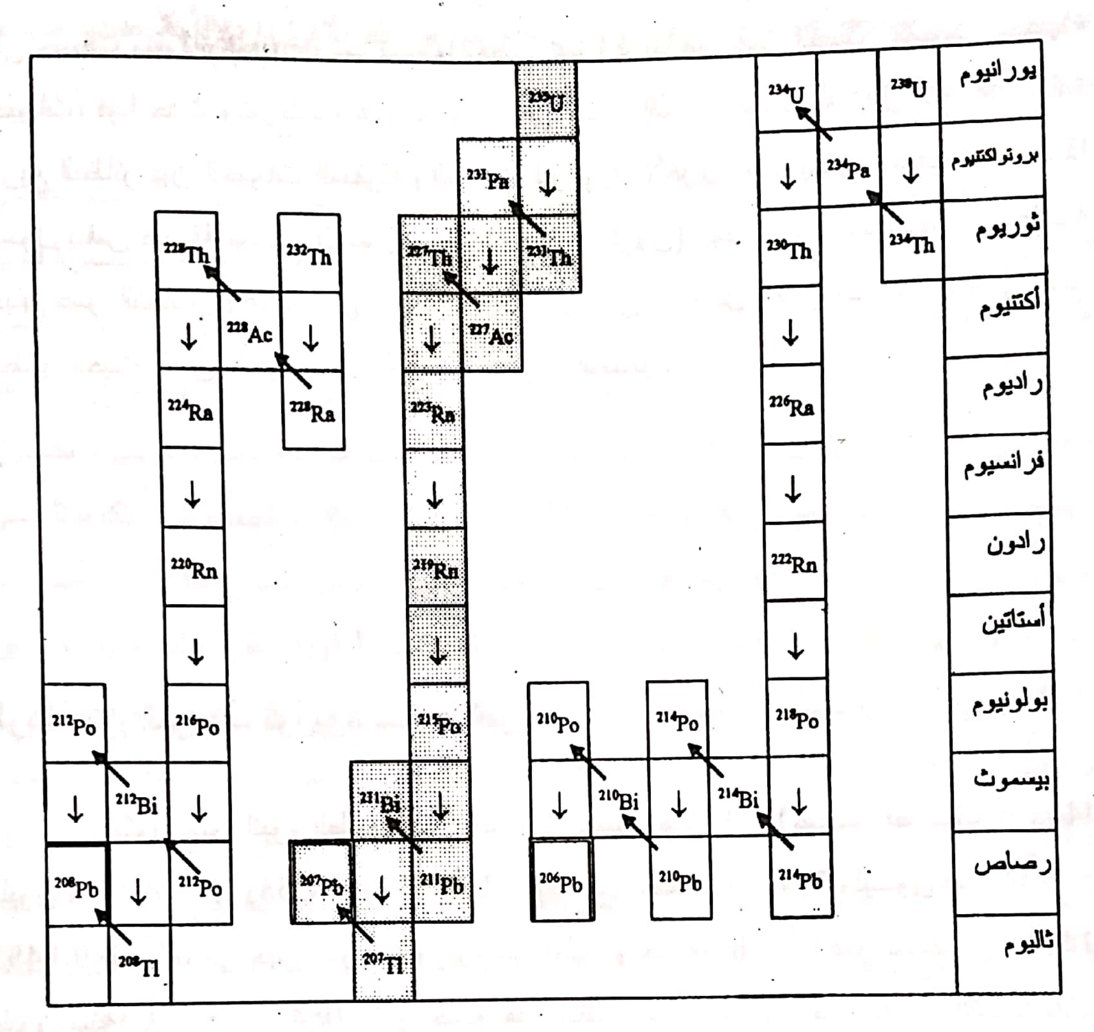
يتكون اليورانيوم الطبيعى من نظيرين رئيسين هما ^{238}U (عمر نصف = 4468 مليون سنة؛ $\lambda = 1.55125 \times 10^{-10}$) و ^{235}U (عمر نصف = 704 مليون سنة؛ $\lambda = 9.8485 \times 10^{-9}$)، فى حين يتكون الثوريوم من نظير واحد هو ^{232}Th (عمر نصف = 14010 مليون سنة؛ $\lambda = 4.9475 \times 10^{-11}$). جميع هذه النظائر مشعة وتتحلل بسلسلة من التفاعلات تنتهى كل منها بنظير من نظائر الرصاص. يتوسط كل سلسلة تفاعل مجموعة من النظائر المشعة ذات أعمار نصف قصيرة نسبيا، ويوضح شكل (8-3) السلاسل الثلاثة الرئيسة. ويمكن أن تكتب معادلات تحلل كل منها للتبسيط على النحو التالى:

$$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb + 8\alpha + 6\beta$$

$$^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb + 7\alpha + 4\beta$$

$$^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb + 6\alpha + 4\beta$$

وبسبب عمر النصف القصير نسبيا لنظير ^{235}U، فإن معظم الكمية التى دخلت منه فى تركيب الأرض عند نشأتها انتهت فى الوقت الحالى، فى حين لا يزال حوالى نصف الكمية الأصلية من ^{238}U متبقيا حتى الآن. تقدر النسبة ^{235}U إلى ^{238}U الحالية بحوالى 1 إلى 137.88.



شكل 3-8 سلاسل تحلل نظائر اليورانيوم ^{238}U و ^{235}U والثوريوم ^{232}Th

تحتوى معظم معادن اليورانيوم على نسبة ولو ضئيلة من الثوريوم، وبالتالى فإن تحلل أحد معادن اليورانيوم يمكن أن يمدنا بثلاث قيم مستقلة لتحديد عمر المعدن تعتمد على الكميات المتراكمة فيه من ذرات رصاص 206 و 207 و208 ونسبتها إلى تركيز نظائر اليورانيوم والثوريوم طبقا للمعادلات التالية:

$$^{206}Pb = {}^{238}U\,(e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

$$^{207}Pb = {}^{235}U\,(e^{\lambda_{235}t} - 1)$$

$$^{208}Pb = {}^{232}Th\,(e^{\lambda_{232}t} - 1)$$

يمكن إعادة كتابة هذه المعادلات بنسبتها إلى نظير رصاص204 غير الإشعاعى النشأة على هذا النحو:

$$({}^{206}Pb/{}^{204}Pb)_p = ({}^{206}Pb/{}^{204}Pb)_0 + {}^{238}U/{}^{204}Pb\ (e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

$$({}^{207}Pb/{}^{204}Pb)_p = ({}^{207}Pb/{}^{204}Pb)_0 + {}^{235}U/{}^{204}Pb\ (e^{\lambda_{235}t} - 1)$$

$$({}^{208}Pb/{}^{204}Pb)_p = ({}^{208}Pb/{}^{204}Pb)_0 + {}^{232}Th/{}^{204}Pb\ (e^{\lambda_{232}t} - 1)$$

حيث $({}^{206}Pb/{}^{204}Pb)_0$ هى نسبة نظيرى الرصاص وقت تبلور المعدن من الصهارة. ويمكن حل المعادلة الأولى لحساب عمر المعدن على النحو الآتى:

$$t_{206} = \frac{1}{\lambda_{238}} \ln\left[\frac{\left({}^{206}Pb/{}^{204}Pb\right)_p - \left({}^{206}Pb/{}^{204}Pb\right)_0}{{}^{238}U/{}^{204}Pb} + 1\right]$$

كما يمكن بالطبع كتابة معادلات مماثلة لحساب الأعمار نتيجة تحلل النظائر ${}^{232}Th$ و ${}^{235}U$ وبالتالى نحصل على ثلاثة أعمار كل منها مستقل عن الآخر لنفس المعدن. كما أنه بالإمكان أيضا حساب عمر رابع للمعدن وذلك من قيم تحلل نظائر الرصاص فقط أى من النسبة $({}^{207}Pb/{}^{206}Pb)$ حيث تكتب المعادلة على النحو التالى:

$$\left[{}^{207}Pb/{}^{206}Pb\right] = \frac{1}{137.88}\left[\left(e^{\lambda_{235}t} - 1\right)/\left(e^{\lambda_{238}t} - 1\right)\right]$$

باعتبار أن نسبة ${}^{235}U$ إلى ${}^{238}U$ هى 1 إلى 137.88 وهى النسبة السائدة فى الطبيعة حاليا.

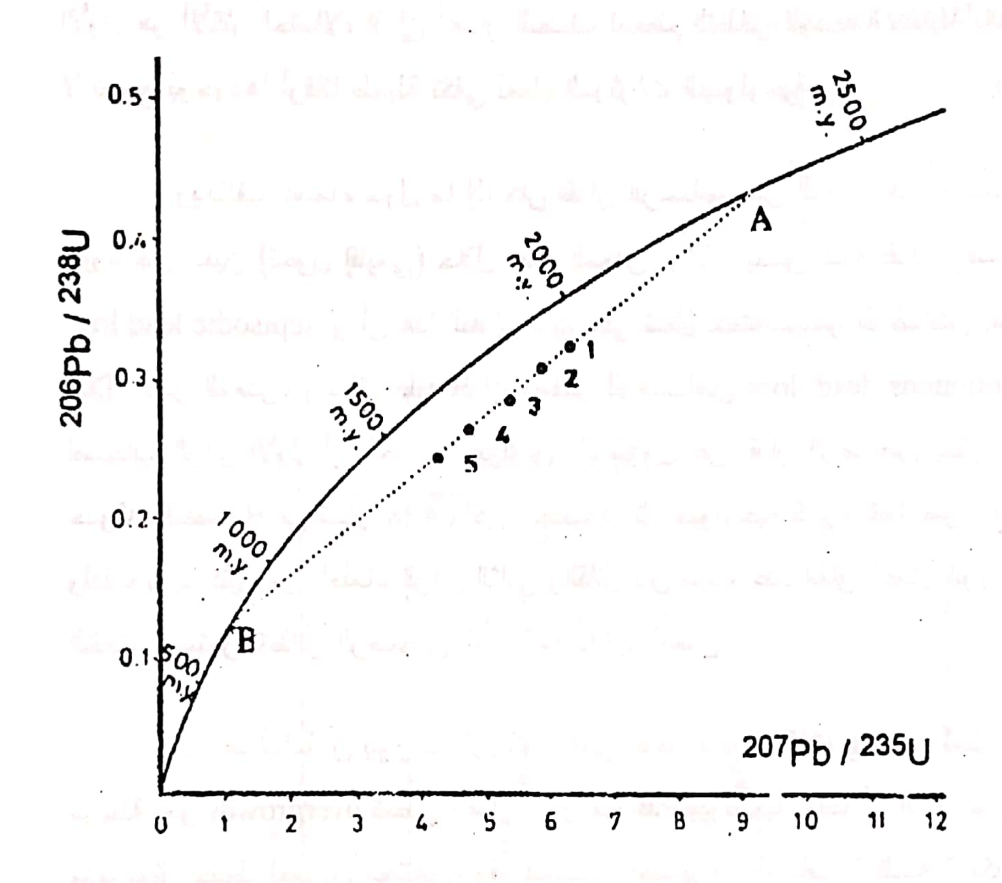
يّعد معدن الزركون المنفصل من الصخور النارية أكثر المعادن ملاءمة لتطبيق هذه الطريقة، ذلك أنه يحتوى على تركيزات عالية من اليورانيوم والثوريوم، كما لا يقبل الرصاص فى بنائه المعدنى مما يقلل من مصادر الخطأ فى حساب الأعمار الناتجة عن عدم التحديد الدقيق لنسب نظائر الرصاص البدائية. أما المعادن الأخرى التى يمكن أن تستخدم فتشمل اليورانينيت، الإسفين، الأباتيت والمونازيت.

من البديهى، أن تتفق الأعمار الثلاثة أو الأربعة المحسوبة بالمعادلات السابقة لمعدن معين ما لم يحدث انفلات أو إضافة لنظائر اليورانيوم ــ الثوريوم ــ الرصاص، أو أى من النظائر التى تتوسط سلاسل التحلل الثلاث من المعدن خلال تاريخه الجيولوجى. ولكن غالبا مالا تتفق هذه الأعمار مشيرة إلى إمكانية عدم محافظة المعدن على كيانه مغلقا، ويقال عن هذه الأعمار فى هذه الحالة أنها أعمارا غير متفقة discordant ages بعكس مصطلح الأعمار المتفقة concordant ages فيما لو اتفقت والذى نادرا ما يحدث. وباستقراء البحوث المنشورة فى هذا المجال، لوحظ أن هناك نمطا ثابتا لعدم الاتفاق بين الأعمار، فالعمر المحسوب بطريقة $^{207}Pb/^{206}Pb$ أعلى من ذلك المحسوب بطريقة $^{207}Pb/^{235}U$ وهذا أعلى من $^{206}Pb/^{238}U$ وهذا أعلى من $^{208}Pb/^{232}Th$. وقبل أن نفسر السبب فى عدم اتفاق هذه الأعمار قد يتبادر إلى الذهن سؤال عن أى هذه الأعمار أصح أو الأقرب إلى الحقيقى. يّعد العمر بطريقة $^{207}Pb/^{206}Pb$ أقرب الأعمار إلى العمر الحقيقى ذلك أن تراكم النظيرين يتم بمعدلين مختلفين نتيجة اختلاف ثوابت التحلل لنظيرى اليورانيوم ولذلك فإن النسبة $^{207}Pb/^{206}Pb$ تزيد مع الزمن بمعدل يمكن حسابه بسهوله وهى فى نفس الوقت لا تتأثر كثيرا بفقدان أو انفلات الرصاص من المعدن ذلك أن النظيرين سينفلتان بنفس المعدل لأن الانفلات لا يفرق عمليا بينهما، فى حين التراكم عملية نووية تتم بمعدلين مختلفين.

استغل العالم الأمريكى ويذرل (Wetherill 1956) من جامعة كاليفورنيا هذه النقطة، فاقترح ما أطلق عليه منحنى الاتفاق concordia curve وذلك برسم النسب الذرية للنظائر $^{206}Pb/^{238}U$ أمام $^{207}Pb/^{235}U$ (شكل 8-4).

يمر المنحنى التوافقى بجميع النقط التى يكون عندها العمر المحسوب بطريقة $^{206}Pb/^{238}U$ مساويا للعمر المحسوب بطريقة $^{207}Pb/^{235}U$ ، أى إن المنحنى يمثل مواقع الأعمار المتفقة حسابيا بالطريقتين. على هذا الأساس، لو أن هناك معدنا استطاع أن يحافظ على كيانه مغلقا خلال عمره الجيولوجى، فإن نتائج التحاليل لابد أن تقع على هذا المنحنى، وتعطى أعمارا متفقة وهذا نادرا ما يحدث، إذ إن نتائج معظم التحاليل تقع أسفل هذا المنحنى، مما يعنى تسرب بعض النظائر الوليدة للرصاص. فإذا كان لدينا خمس عينات من الزركون

مفصولة من عينات تمثل مواقع متفرقة لصخر جرانيتى مثلا، فإن نتائج تحاليلها ستظهر كما فى شكل 8-4.



شكل 8-4: منحنى الاتفاق وهو يمر بالنقاط التى تتفق عندها الأعمار المحسوبة بطريقة $^{206}Pb/^{238}U$ وتلك المحسوبة بطريقة $^{207}Pb/^{235}U$.

عن: وذريل (Wetherill 1956)

يلاحظ أن النقاط الممثلة للتحاليل تقع على خط مستقيم. ويرجع ذلك إلى التفاوت فى درجة تسرب الرصاص، إذ إنه لو مددنا هذا الخط، والذى يطلق عليه أحيانا خط عدم الاتفاق discordia line، إلى حيث يتقاطع مع منحنى الاتفاق، فستكون نقطة التقاطع A هى عمر الصخر الحقيقى، والتركيب النظائرى الذى تمثله هو التركيب غير المتأثر بعمليات التسرب، ويعد مدى تباعد النقاط عن نقطة التقاطع A مؤشرا لمدى تسرب الرصاص، فالنقطة 3 تمثل عينة زركون فقدت رصاصا وليدا أكثر من العينة التى تمثلها النقطة 1 وهكذا.

أرجع بعض العلماء أسباب عدم الاتفاق بين الأعمار للزركون إما إلى تسرب نظائر الرصاص المستقرة النهائية فى كل سلسلة؛ أى تسرب $^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb$ أو إلى تسرب النظائر المشعة الوسيطة مثل الرادون أو الراديوم فى السلاسل المختلفة. ويبدو أن السبب الأول هو الأكثر احتمالا، إذ إن أعمار النصف لمعظم النظائر الوسيطة ضئيلة بالدرجة التى لا تسمح بوجودها أوقاتا طويلة تكفى لعمل المؤثرات الجيولوجية.

ويختلف العلماء حول ما إذا كان فقدان الرصاص من المعدن هو نتيجة حدث جيولوجى معين (تحول إقليمى) خلال عمر المعدن، والذى يطلق عليه فقدان رصاص حولى episodic lead loss، أو أن هذا الفقدان كان على شكل تفلت مستمر للرصاص بنسب متفاوتة خلال عمر المعدن، ويطلق عليه فقدان مستمر للرصاص continuous lead loss. ويرى أصحاب الرأى الأول أن الحدث الجيولوجى المسؤول عن فقدان الرصاص يمكن تحديد وقت حدوثه بالنقطة B فى شكل 8-4 ولكن وجدت دلائل جيولوجية كثيرة تتعارض مع هذا الرأى، ولذلك يؤيد كثير من العلماء الرأى الثانى والقائل بأن سبب عدم اتفاق أعمار الزركون هو التفلت المستمر لنظائر الرصاص المتراكمة داخل المعدن.

لوحظ أيضا أن بلورات الزركون التى تظهر فيها نطاقات zoning تمثل أكثر من مرحلة نمو overgrowth تعطى أعماراً غير متوافقة جيولوجيا، ذلك أن الرصاص المفصول منها يمثل خليطا لعمرين مختلفين. وقد فتحت أجهزة مطياف الكتلة الميكرومسبارية microprobe mass spectrometers آفاقا جديدة تسمح بتحديد التركيب النظائرى لكل نطاق على حدة فى بلورات منفردة single grains منتقاة بعناية من الصخر المراد تحديد عمره (أو أعمار مراحل النمو المختلفة).

طريقة بوتاسيوم ــ أرجون

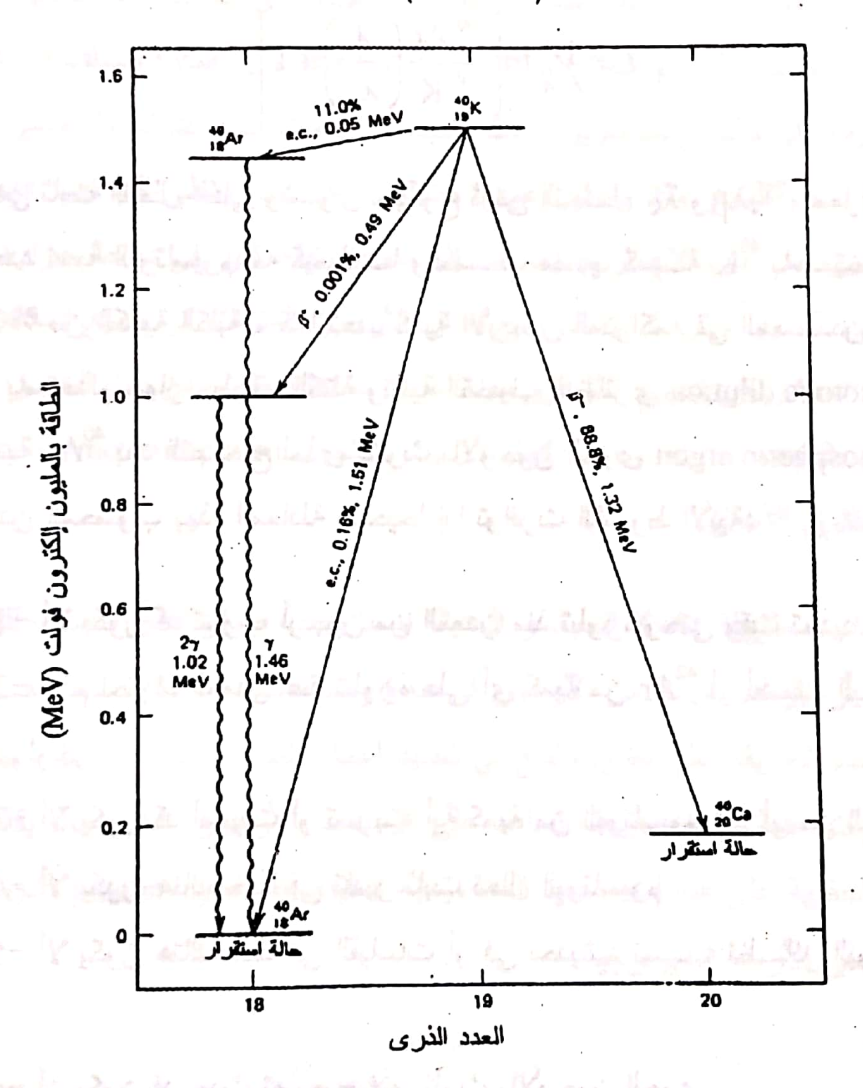
لا يشكل النظير ^{40}K إلا نسبة ضئيلة من البوتاسيوم الموجود فى الطبيعة كما يظــهر من النسب الآتية (Faure 1986):

% 93.2581 = ^{39}K

% 0.01167 = ^{40}K

% 6.7302= ^{41}K

يتحلل ^{40}K إشعاعيا بوسيلتين (شكل 8–5):



شكل 8–5 تحلل النظير ^{40}K المشع إلى النظيرين ^{40}Ar و ^{40}Ca المستقرين.

عن: دالريمبل و لانفير (Dalrymple and Lanphere 1969)

الأولى بالتحول إلى ^{40}Ca عن طريق انبعاث جسيمات بيتا (حوالى 89% من ^{40}K) بمعدل تحلل $\lambda\beta$ يساوى 4.962×10^{-10} سنويا، والثانية بالتحول إلى ^{40}Ar بعملية الأسر الإلكترونى (حوالى 11% من ^{40}K) بمعدل تحلل λe يساوى 0.581×10^{-10} سنويا (عمر النصف المقابل للتحلل الإشعاعى الكلى هو 1.25×10^{9} سنة). الوسيلة الأولى لا تطبق فى عملية تحديد أعمار الصخور لأن ^{40}Ca هو النظير الشائع للكالسيوم فى الطبيعة، وبالتالى يتعذر قُياس الكميات الضئيلة المضافة نتيجة التحلل الإشعاعى أو التفرقة بينها وبين ^{40}Ca الأصلى.

المعادلة المستخدمة فى حساب عمر المعدن بهذه الطريقة هى:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln\left[\frac{^{40}Ar}{^{40}K}\left(\frac{\lambda}{\lambda_e}\right)+1\right]$$

حيث λ هى ثابت التحلل الكلى وتساوى مجموع ثابتى التحلل λe و$\lambda\beta$. ولمعرفة عمر المعدن تحدد نسبة البوتاسيوم فيه كيميائيا وتحسب منها كمية ^{40}K باستخدام النسبة 0.01167% من الكمية الكلية . كما تحدد كمية الأرجون المتراكمة فى المعدن وتركيبها النظائرى باستخدام جهاز مطياف الكتلة وتقنية التخفيف النظائرى isotope dilution ومنها تحسب نسبة ^{40}Ar بعد التصحيح لمدى التلوث بالأرجون الجوى atmospheric argon. ويعد عمر المعدن المحسوب بهذه المعادلة صحيحا إذا توافرت الشروط الآتية:

1- ألا يكون قد تسرب أرجون من المعدن منذ تبلوره وحتى وقت تحديد عمره

2- عدم احتواء المعدن عند تبلوره على أى كمية من ^{40}Ar أو أضيف إليه أثناء الزمن الجيولوجى.

3- ألا يكون قد أضيفت أو تسربت أية كمية من البوتاسيوم إلى أو من المعدن

4- ألا يكون هناك خطأ فى تقدير ثابت تحلل البوتاسيوم

5- ألا يكون هناك خطأ فى القياسات أو فى تحديد نسب نظائر البوتاسيوم أو الأرجون

6- أن يكون قد حدث تصحيح لأى تلوث بالأرجون الجوى.

يعد الشرط الأول أكثر هذه الشروط أهمية إذ تتفاوت المعادن المناسبة مثل الفلسبار والميكا والهورنبلد فى قدرتها على الاحتفاظ بالأرجون argon retentivity المتراكم داخلها أثناء الزمن الجيولوجى، فنجد أن معادن الفلسبار هى أقلها قدرة على ذلك، ويسهل هروب الأرجون منها عند تعرضها لدرجات حرارة منخفضة حتى فى حدود 150 درجة مئوية، أما الميكا فقدرتها أكبر على الاحتفاظ بالأرجون، ولا يتسرب الأرجون منها إلا عند درجات حرارة أعلى مثل تلك السائدة فى عمليات التحول الإقليمى المتوسط (سحنات الأمفيبوليت)، فى حين يعد الهورنبلند أكثر المعادن ملاءمة لقدرته الفائقة على الاحتفاظ بما يتراكم داخله من أرجون حتى عند درجات حرارة تزيد عن 600 درجة مئوية. يعيب معدن الهورنبلند أن محتواه من البوتاسيوم يكون عادة صغيرا. لهذه الأسباب، نرى أنه كثيرا ما تعطى المعادن المفصولة من صخر نارى واحد تعرض لأى من أنواع التحول أعمارا مختلفة رغم أنها تكونت جميعها فى وقت واحد تقريبا، وذلك بسبب التفاوت فى قدرتها على الاحتفاظ بالأرجون، فنجد الفلسبار مثلا يعطى أعمارا منخفضة، فى حين يعطى البيوتيت عمرا أعلى، ويعطى الهورنبلند أعلى الأعمار جميعا. أما إذا حدث ارتفاع كبير فى درجة حرارة الصخر أثناء عمليات التحول عالى الرتبة فقد ينتج فقدان الأرجون المتراكم فى جميع المعادن على حد سواء وتبدأ المعادن فى تجميع الأرجون مرة أخرى عندما تنخفض درجات الحرارة ويقال عن الأعمار المحسوبة لهذه المعادن أنها تمثل زمن التحول time of metamorphism بدلا من عمر التكون الأصلى.

تناسب طريقة K-Ar الصخور الحديثة نسبيا بسبب صغر عمر النصف للبوتاسيوم حيث يمكن أن تتراكم كميات من الأرجون فى فترة زمنية قصيرة (مائة ألف عام مثلا)، ولذلك تستخدم الطريقة على نطاق واسع فى تحديد أعمار الطفوح البركانية الأكثر حداثة خاصة البازلت، كما أن دقة حبيباته تساعد على الاحتفاظ بالأرجون. تطبق الطريقة أيضا فى الدراسات الجارية على البازلت لتحديد المغنطيسية العتيقة paleomagnetism وتجول القطب المغنطيسى فى الأزمنة الجيولوجية.

طريقة كربون — 14

يتكون ^{14}C المشع فى طبقات الجو العليا نتيجة تفاعل نووى بين ذرات النيتروجين والنيوترونات المتكونة من تصادمات الأشعة الكونية. سرعان ما يتأكسد الكربون ويتحد مع الأكسجين مكونا ثانى أكسيد الكربون الذى يختلط بثانى أكسيد الكربون المتكون من نظائر الكربون الأخرى (^{12}C , ^{13}C) وباقى مكونات الغلاف الجوى. يتحلل ^{14}C بانبعاث جسيمات البيتا إلى ^{14}N وذلك بمعدل تحلل ثابت مقداره 1.209×10^{-2} سنوات (عمر النصف يساوى 5730 سنة) ولكن، نظرا لوجود حالة من الاتزان بين معدل فنائه بالتحلل ومعدل تكونه، يظل تركيزه فى الجو ثابتا وكذا تبقى النسبة $^{14}C/^{12}C$. يستهلك النبات ثانى أكسيد الكربون بعملية التمثيل الضوئى، فيثبت الكربون المشع فى النبات الذى ينتقل بدوره إلى الحيوانات عن طريق المأكولات وما تمتصه من الهواء والماء. وتحدث أيضا حالة مماثلة من الاتزان تبقى على ثبات نسبة تركيز ^{14}C إلى باقى نظائره فى المواد الحية. يمكن أن نطلق على هذا التركيز الثابت القيمة N_0.

عند موت النبات أو الحيوان تتوقف جميع العمليات التى كانت تمده بالكربون ويتوقف إمداده بالنظير ^{14}C المشع، فى حين تستمر عملية التحلل الإشعاعى، وتبدأ نتيجة لذلك كمية ^{14}C فى التناقص، حيث لا تتوقف عملية التحلل الإشعاعى ولا يتأثر معدلها بموت أو حياة. يترتب على ذلك تناقص كمية الإشعاع الصادرة من العينة الميتة لتناقص N_0 بحيث أنه بعد فترة زمنية معينة t تصبح هذه القيمة N.

يمكن تقدير عمر أية عينة من أصل حى (أى الزمن الذى انقضى منذ انفصالها عن الدورة الحياتية) بقياس كمية الكربون المشع ^{14}C التى ما زالت تحتفظ بها العينة، أى التى لم تتحلل بعد. ويتم ذلك بقياس النشاط الإشعاعى الصادر عن العينة والذى يتناسب مع كمية ^{14}C بالعينة. وتطبق معادلة التحلل الإشعاعى:

$$N=N_0e^{-\lambda t}$$

والتى يمكن كتابتها فى الشكل التالى:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

حيث تمثل القيمة N_0 إشعاعية ^{14}C فى المواد الحية أو النشاط الإشعاعى الذاتى specific activity للكربون الحديث وتقدر قيمته الحالية بحوالى 13.56 تفكك disintegration فى الدقيقة للجرام كربون، فى حين تكون N هى إشعاعية ^{14}C فى المادة المراد تحديد عمرها وتقاس معمليا بنفس الوحدات.

باستعمال العلاقة بين عمر النصف T وثابت التحلل λ يمكن أن يعاد كتابة المعادلة السابقة كما يلى:

$$t = -\frac{T}{\ln 2} \ln \frac{N}{N_0}$$

$$t = -8.266 \ln \frac{N}{N_0}$$

من البديهى أن صحة قيمة العمر الناتج (بالسنين) تعتمد على صحة قياس N وكذلك على افتراض مصداقية قيمة النشاط الذاتى N_0 وهل تمثل القيمة التى كانت سائدة بالفعل بين المواد الحية خلال الستين ألف عام الماضية (تقريبا أقصى مدى للأعمار يمكن تحديده بهذه الطريقة). يعتمد قبول هذا الافتراض على مدى تجانس توزيع ^{14}C فى الغلاف الجوى ومدى ثبات تركيزه خلال الفترة الماضية، فيعتمد مثلا تكون ^{14}C على كثافة النيوترونات الكونية الموجودة فى الغلاف الجوى، وهذه تختلف بالارتفاع فتصل إلى أعلى كثافة عند ارتفاع 40 ألف إلى 50 ألف قدم فوق سطح الأرض، كما أنها تصل فى المناطق القطبية إلى حوالى أربعة أمثال كثافتها فى المناطق الاستوائية، وبالتالى فإن معدل تكون ^{14}C فى المناطق القطبية أعلى منه فى المناطق الاستوائية. وقد قامت دراسات محدودة بغرض اختبار أثر هذه الاختلافات على إشعاعية النباتات، فوجد تماثل فى النشاط الإشعاعى لنباتات المناطق المرتفعة والمنخفضة والمناطق القطبية والاستوائية على حد سواء. وأرجع ذلك إلى أن الوقت اللازم للاختلاط فى الجو والوصول إلى مرحلة التجانس وقت قصير نسبيا لا يزيد عن عامين. من ناحية أخرى، لاحظ العالم سيويس (Suess 1956) أن الأخشاب التى نمت فى القرن العشرين

تقل فى نشاطها الإشعاعى الذاتى عن الأخشاب التى نمت فى القرن التاسع عشر بحوالى 2%، وأرجع ذلك إلى تداخل ثانى أكسيد كربون ميت (أى بدون أى نشاط إشعاعى) فـــى الــهواء نتيجة احتراق الفحم والبترول مع بدء الثورة الصناعية فى العالم. وتعرف هذه الظـــاهرة الآن باسم تأثير سيويس Suess effect. معنى ذلك أن النشـــاط الذاتـــى للكربـــون يتنـــاقص مـــع استمرارية التوسع فى حرق الوقود الأحفورى.

لوحظ أيضا زيادة كبيرة وصلت إلى حوالى 70% من النشاط الإشعاعى الأصلى فى نباتات نيوزيلندة، وهى أقرب الأماكن إلى مناطق التجارب الذرية التى كـــانت تجـــرى فـــى المحيط الهادى فى الأربعينيات والخمسينيات من هذا القرن. هذه الزيادة كانت بسبب زيـــادة نسبة النيوترونات فى الجو، وبالتالى زيادة نسبة الكربون المشع. غير أن إشعاعية النباتـــات التى تنمو فى هذه المناطق عادت إلى الإشعاعية الطبيعية السائدة فى باقى أنحاء العالم. مـــن الطبيعى أن مثل هذه النباتات العالية الإشعاعية سوف تعطى أعمارا أقل بكثير مـــن عمرهـــا الحقيقى بعد موتها ما لم يكن هناك وسيلة لتمييزها.

لا تستخدم طريقة ^{14}C لتحديد أعمار معظم المواد الجيولوجية لسبب رئيس هو قصر عمر نصف ^{14}C بحيث يصعب قياس إشعاعية أى مادة عضوية مضى على انفصالـــها عـــن دورة الحياة زمن أكبر من عشرة أمثال عمر النصف والذى يعتبر قصيرا جدا بالنسبة للزمن الجيولوجى. لذلك، فإن هذه الطريقة تستخدم لتحديد أعمار بعض المواد الحديثة ــ بـــالمعنى الجيولوجى للحداثة ــ مثل الشعب المرجانية والمياه الجوفية بشروط معينة.

أكثر استخدامات الطريقة هو فى تحديد أعمار البقايا العضوية فى الأماكن الأثريـــة، فتستخدم فى تحديد أعمار المدن القديمة ــ مدائن صالح مثلا ــ أو أزمنة التعدين عن طريـــق قياس البقايا العضوية فى المناجم الأثرية المهجورة.

النظـــــائر المستقرة

من المفترض أن تظل الوفرة النسبية لنظائر عنصر ما ثابتة فى الطبيعـــة، بمعنـــى عدم تغير نسبة نظيرين معينين من مادة إلى أخرى، ولكن لوحظ أن نظائر بعض العنـــاصر الخفيفة، التى يقل رقمها الذرى عن عشرين، لا تخضع لهذه القاعدة، وأن نسبة بعض النظـائر تتغير من مركب إلى آخر. مثلا، نجد أن نسبة نظيرى الكربون $^{13}C/^{12}C$ فى البترول الخـــام أصغر منها فى صخور الكربونات، وأن نسبة نظيرى الأكسجين $^{18}O/^{16}O$ فى مياه الأمطـــار أصغر منها فى مياه البحار والمحيطات. يّطلق على هذا التغير الذى يحدث فى الوفرة النسـبية لبعض النظائر المستقرة من وعاء جيولوجى معين كالبترول إلى آخر كالكربونات، مصطلـــح التجزؤ النظائرى isotopic fractionation .

عمليات التجزؤ النظائرى

تتم عملية التجزؤ النظائرى أو إعادة توزيع النظائر بين مادتين أو مركبين بنســـب نظائرية مختلفة بعدة طرق أهمها:

1–تفاعلات تبادل نظائرىisotopic exchange reactions

وتشمل إعادة توزيع نظائر عنصر ما بين جزيئات مختلفة تحتوى نفـس العنصــر، مثل:

$$H_2{}^{18}O + 1/3\ CaC^{16}O_3 \rightarrow H_2{}^{16}O + 1/3\ CaC^{18}O_3$$

لاحظ انتقال النظير ^{18}O من الماء إلى الكربونات، وانتقال النظير ^{16}O من الكربونـــات إلـــى الماء.

2–تفاعلات ناشئة عن الحركة kinetic reactions

وتعتمد أساسًا على اختلاف سرعات تفاعلات الجزيئات النظائرية المختلفة. مثـــلا، فى الحالة الغازية للمواد، نجد أن الجزيئات المحتوية على نظير خفيف تتحرك بسرعة أكـــبر من المحتوية على نظير أثقل لنفس العنصر، فمثلا سرعة جزىء $^{12}CO_2$ كتلتـــه 44 يكـــون

أسرع من جزىء $^{13}CO_2$ كتلته 45 بحوالى 1.1%، وهذا يقود إلى تجـــزؤ أو تفـــاضل أو تمايز نظائرى خلال عملية انتشار diffusion الغازات.

3-الظواهر الفيزيقوكيميائية Physicochemical phenomena

مثل التبخر والتكثف والتبلور والانصهار. فمثلاً، تزداد خلال أية عملية تبخر نســبة النظير الخفيف إلى النظير الثقيل فى البخار المتصاعد عن نفس النسبة فى المادة المتخلفة عـن عملية التبخر. ويقال حدث إثراء enrichment للنظير الخفيف فى البخار ويحدث العكس فـــى عملية التكثف. مثلاء يكون بخار الماء الناتج من تبخر مياه بحيرة السد العالى أغنى بـــالنظير ^{16}O عن ماء البحيرة نفسه والذى تزيد فيه بالتالى، نتيجة لذلك، نسبة ^{18}O إذا قورن بالبخـــار الناتج منها.

قياس التجزؤ النظائرى

يتسم قياس التجزؤ النظائرى، فى نسب النظائر، بصعوبة بالغة وذلك لقيمته المتناهية الصغر. فإذا حاولنا مثلا قياس النسب المطلقة لنظيرين فى مادة ما فإنه يمكن أن نحصل علـى نتيجتين مختلفتين إذا تمت القياسات على أجهزة تختلف فى دقتها. لذلك، تم اللجوء إلى تصميم نوع معين من أجهزة مطياف الكتلة التى تقيس مباشرة الفرق بين نسبة نظيرين فى عينة مـــا ونسبتهما فى عينة أخرى قياسية، والتى يجب أن تكون متاحة لجميع المعامل العاملة فى هــذا المجال فى أى مكان فى العالم. ويّعرف هذا الفرق بالقيمة **دلتا** δ، وتحدد كنسبة فى الألـــف (per mil) وتكتب ‰ وتقدر كالتالى:

$$\delta‰ = \frac{R_{sp} - R_{st}}{R_{st}} \times 10^3$$

حيث R_{sp} هى نسبة النظيرين فى العينة التى يجرى تحليلها و R_{st} هى نسبة نفس النظيرين فى العينة القياسية والتى يجرى إدخالها وقياسها بالتناوب فى نفس الجهاز وفى نفس الوقت الـــذى يتم فيه قياس العينة. من الواضح فى المعادلة السابقة أن قيمة دلتا δ يمكن أن تكون بالســـالب أو الموجب اعتمادًا على ما إذا كانت النسبة المقاسة للنظيرين أعلى أم أقل فى العينة القياســـية

عن العينة المحللة، فإذا كانت دلتا δ موجبة فإننا نتكلم عن العينة على أنها أثقل مـــن العينــة القياسية والعكس إذا كانت سالبة فإنها تكون أخف منها.

العناصر التى لها نظائر ذات أهمية فى العمليات الجيولوجية محدودة جدا وتنحصـر فى الهيدروجين والكربون والأكسجين والكبريت.

والعينات القياسية المستخدمة كمركبات مرجعية للتركيب النظائرى لهذه العنـــاصر هى:

- SMOW

وهى عينة من ماء المحيط المقطر ولها تنسب نظائر الـــهيدروجين والأكســجين وهــى مشتقة من أول حروف كلمات Standard Mean Ocean Water.

- PDB

وهى عينة من الحـــجر الجـــيرى ولها تنسب نظـــائر الكـــربون والاسم مشـــــتق من اسم أحفـــورة هى *Pee Dee Formation Belemnittella*

- CD

وهى عينة من معدن الترويليت (كبريتيد حديد) من نيزك أخدود ديابلو ولها تنسب نظائر الكبريت.

وللعينة القياسية مواصفات ومتطلبات خاصة أهمها:

1- أن تستخدم فى العالم كله كنقطة الصفر.
2- أن تكون متجانسة فى التركيب.
3- أن تكون متاحة فى كميات كبيرة.
4- أن يسهل إعدادها كيميائيا للتحليل النظائرى.
5- أن تقع نسب النظائر فيها فى وسط المدى الذى تغطيه نسب نفس النظائر فى الطبيعة.

اتجاهات عامة فى ظاهرة التجزؤ النظائرى

لعله من المفيد، قبل الدخول فى تفاصيل عن مغزى تغير نسب النظائر المستقرة فى الطبيعة، أن نسرد بعض الاتجاهات العامة السائدة فى هذا المجال وأهمها:

1- يحدث التجزؤ النظائرى بدرجة يمكن قياسها عندما يكون الفرق النسبى بين كتل نظائر عنصر معين كبيرًا نسبيًا. فمثلا، الفرق النسبى بين كتل نظائر الهيدروجين هو 1:1، فى حين هو فى الأكسجين 8:1، ولهذا يكون التجزؤ أكبر وأكثر وضوحًا فى حالة الهيدروجين عنه فى الأكسجين تحت نفس الظروف البيئية. لهذا السبب، اقتصرت تطبيقات هذه الظاهرة على العناصر الخفيفة، أى التى يقل وزنها الذرى عن 40.

2- تزيد درجة التجزؤ النظائرى بين المركبات التى تتغير فى الطبيعة بين الحالات الثلاث للمادة ــ غازية ــ سائلة ــ صلبة، مع وجود حالة من الاتزان بينها تحت أحوال بيئية متباينة.

3- تقل درجة التجزؤ بازدياد درجة الحرارة، فمثلا تظهر الصخور النارية التى تتكون فى درجات حرارة عالية تجزؤا نظائريًا أقل مما يظهر فى الصخور الرسوبية، كذلك تكون عمليات التجزؤ فى نظائر الهيدروجين والأكسجين المصاحبة لعملية البخر فى المناطق القطبية أعلى منها فى المناطق الاستوائية.

4- خلال التفاعلات الحيوية مثل عملية التمثيل الضوئى والتفاعلات البكتريولوجية والميكروبية يحدث إثراء للنظير الخفيف فى نواتج التفاعل مقارنة بالمواد الداخلة فيه.

5- تتجه النظائر الثقيلة فى نفس المادة أو المركب الكيميائى إلى التركز فى المواد الصلبة عنها فى المواد السائلة، وهذه عنها فى المواد الغازية.

المحصلة النهائية لكل عمليات التجزؤ النظائرى التى تحدث فى الطبيعة هى زيادة معدل التجزؤ بالانتقال من المواد المتكونة فى البيئات السحيقة فى أعماق الأرض إلى المواد المتكونة فى بيئات سطح الأرض.

تطبيقات لظاهرة التجزؤ النظائرى

نظائر الأكسجين والهيدروجين

الأكسجين هو أكثر العناصر وفرة فى صخور القشرة الأرضية. ويوجد فى مركبات غازية وسائلة وصلبة معظمها مستقر حراريا على مدى تغير واسع فى درجات الحرارة.

للأكسجين ثلاثة نظائر كلها مستقرة هى:

أكسجين 16 = 99.7630%

أكسجين 17 = 0.0375 %

أكسجين 18 = 0.1995 %

ونظرًا لأن النظيران ^{18}O و^{16}O هما الأكثر وفرة والفارق بين كتلتيهما أكبر نسبيًا، فإن النسبة $^{18}O/^{16}O$ هى التى تقاس عادة وتنسب إلى SMOW وتحسب قيمة $\delta^{18}O$، على النحو التالى:

$$\delta^{18}O‰ = \frac{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{sp} - \left(^{18}O/^{16}O\right)_{st}}{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{st}} \times 10^3$$

حيث $(^{18}O/^{16}O)_{sp}$ هى نسبة النظيرين فى العينة المحللة و $(^{18}O/^{16}O)_{st}$ هى نسبتهما فى العينة القياسية SMOW.

الهيدروجين أقل وفرة من الأكسجين ولكنه يصاحبه فى معظم العمليات الجيولوجية فى صور الماء المختلفة. وتتكون نظائر الهيدروجين المستقرة من نظيرين فقط هما:

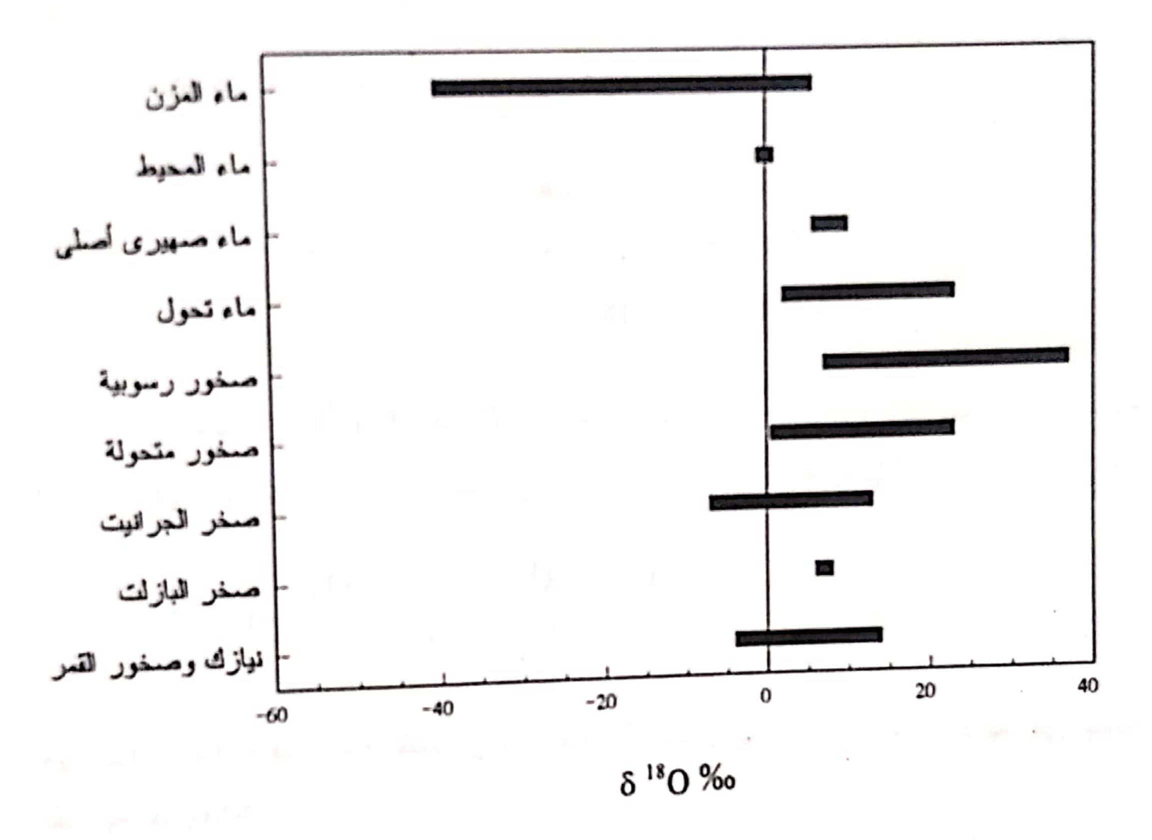
هيدروجين (H) = 99.9852%

هيدروجين (^2H) = 0.0148 %

ويسمى النظير الثقيل للهيدروجين ديوتيريوم ورمزه D وتقاس δD أيضا نسبة إلى العينة العيارية SMOW على النحو التالى:

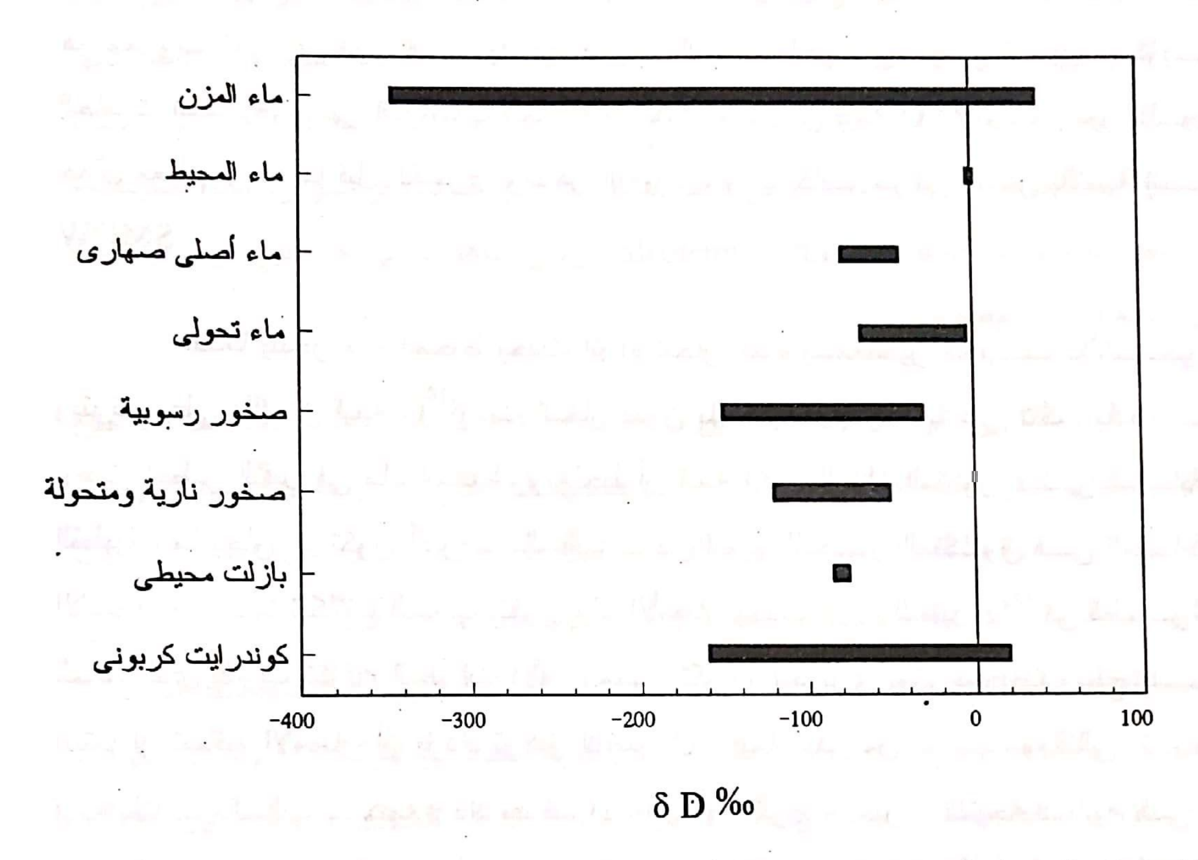
$$\delta D‰ = \frac{(D/H)_{sp} - (D/H)_{st}}{(D/H)_{st}} \times 10^3$$

الأوعية الجيولوجية للأكسجين والهيدروجين كثيرة، ولكن أهمـــها الـــهواء والمـــاء والصخور والتى يسود بينها حالة من الاتزان الظاهر. ويبين الشكل (8-6) الفارق بين قيـــم $\delta^{18}O$ فى هذه الأوعية، كما يظهر الشكل (8-7) الفارق بين قيم δD.



شكل 8-6 التغير فى قيم $\delta\ ^{18}O$ فى بعض الأوعية الجيولوجية للأكســـجين منســـوبا إلـــى العينـــة العياريـــة SMOW. عن بيانات من: فور (Faure 1986) وهوف (Hoefs 1987) ورولنسون (Rollinson 1993).

ونظراً لأهمية الماء فى جميع العمليات الجيولوجية فسوف نخصه ببعض التفصيـــل وسوف نركز الحديث على نظائر الأكسجين وعلى القارىء أن يلاحظ أن أى تجزؤ فى نظائر الأكسجين يصحبه تجزؤ مماثل فى الاتجاه وأكبر فى المدى بين نظائر الهيدروجين، فمثلا أى إثراء فى النظير ^{18}O يصحبه إثراء مماثل فى النظير D ولكن يكون مداه أوسع للأسباب التى سبق ذكرها.



شكل 8-7 التغير فى قيم δ D فى بعض الأوعية الجيولوجية للهيدروجين منسوبا إلى SMOW. عن بيانات من: فور (Faure 1986) وهوف (Hoefs 1987) ورولنسون (Rollinson 1993).

يشكل ماء المحيط أكبر خزان للأكسجين، ورغم ذلك فإن مياهه تتميز بتجانس عجيب فى تركيبها النظائرى. ولذلك، استخدمت كمرجع تنسب إليه نسب نظائر الأكسجين فى باقى المواد. يشذ عن هذا التجانس بعض البحار شبه المغلقة والتى تسود فيها معدلات مرتفعة من البخر مثل البحر الأحمر، حيث تزداد الملوحة وترتفع قيمة $\delta^{18}O$ لمياهه إلى حوالى +2 فى الألف. قد يحدث أيضا بعض الشذوذ في المناطق التى يكثر فيها الاختلاط بمياه عذبة مثل مصبات الأنهار أو مناطق ذوبان الجليد.

قد يسأل سائل هل كان التركيب النظائرى الحالى لماء المحيط هو السائد خلال الزمن الجيولوجى من حقب ما قبل الكمبرى إلى الحديث ؟ تبدو أهمية هذا السؤال فى حقيقة

أن التركيب النظائرى لماء المحيط يتحكم فى تركيب باقى أنواع المياه، وكذلك فى ضوء ما هو معروف الآن عن دور هذه المياه فى عمليات التحوال الحرمائى، أو فى ترسيب وتكوين الخامات المعدنية. تظهر الدراسات الجارية فى هذا المجال أن قيمة $\delta^{18}O$ لم تتغير كثيراً خلال معظم أزمنة ما قبل الكمبرى والدهر الفانيرى، وأنها كانت حوالى الصفر بالنسبة إلى SMOW.

عندما يتبخر ماء المحيط يحدث إثراء لبخار الماء بالنظير الخفيف للأكسجين، ويترتب على ذلك أن قيمة $\delta^{18}O$ لهذا البخار تكون بالسالب. كما يترتب على ذلك زيادة فى تركيز النظير الثقيل فى ماء المحيط. ويلاحظ أن قيمة $\delta^{18}O$ للبخار المتكون فى المناطق القطبية وما يجاورها تكون أكبر – بالسالب – من قيمتها للبخار المتكون فى المناطق الاستوائية. عندما تتكاثف السحب لتكون ماء الأمطار يحدث إثراء للنظير ^{18}O فى قطرات الماء، الذى يقارب تكوين القطرات الأولى منها التكوين النظائرى لماء المحيط، وينتج عن استمرار تساقط الأمطار أن يزداد تركيز النظير ^{16}O فيما يتبقى من السحب، وبالتالى تزداد قيمة دلتا – بالسالب – كلما ازداد تساقط الأمطار أو الثلوج أو البرد. النتيجة النهائية هى أن المياه العذبة تكون بصفة عامة أفقر فى محتواها من الأكسجين الثقيل ^{18}O أو أغنى بالأكسجين الخفيف ^{16}O عن ماء المحيط. يلاحظ أنه بعد أن تترك السحب المحيط وتتقدم داخل القارات ومع هطول الأمطار تقل نسبة الأكسجين الثقيل مما يسبب الكثير من الفروق فى النسب النظائرية بين مياه الأمطار باختلاف الموقع الجغرافى أو الطبوغرافى.

هناك نوع آخر هام من المياه هو مياه الينابيع الحارة، والتى كان يعتقد البعض أنها تمثل المياه المجماتية، ولكن ثبت بما لا يدع مجالاً للشك أن معظمها مشتق من المياه السطحية التى تتخلل الأرض إلى أعماق سحيقة، حيث تزداد درجة حرارتها فتعود للصعود إلى السطح بعد أن تتفاعل مع الصخور السليكاتية والكربوناتية والتى تتميز بقيم مرتفعة للمعامل $\delta^{18}O$، فيحدث تبادل نظائرى تكون نتيجته ارتفاع قيمة $\delta^{18}O$ لهذه المياه إلى قيم أعلى من تلك التى تميز المياه السطحية.

هناك عملية أخرى فى غاية الأهمية تسبب تجزؤا نظائريًا كبيرًا للأكسجين فى الطبيعة، وهى اتجاه النظير الثقيل للأكسجين للتركز نسبيًا فى صخور الكربونات التى تترسب

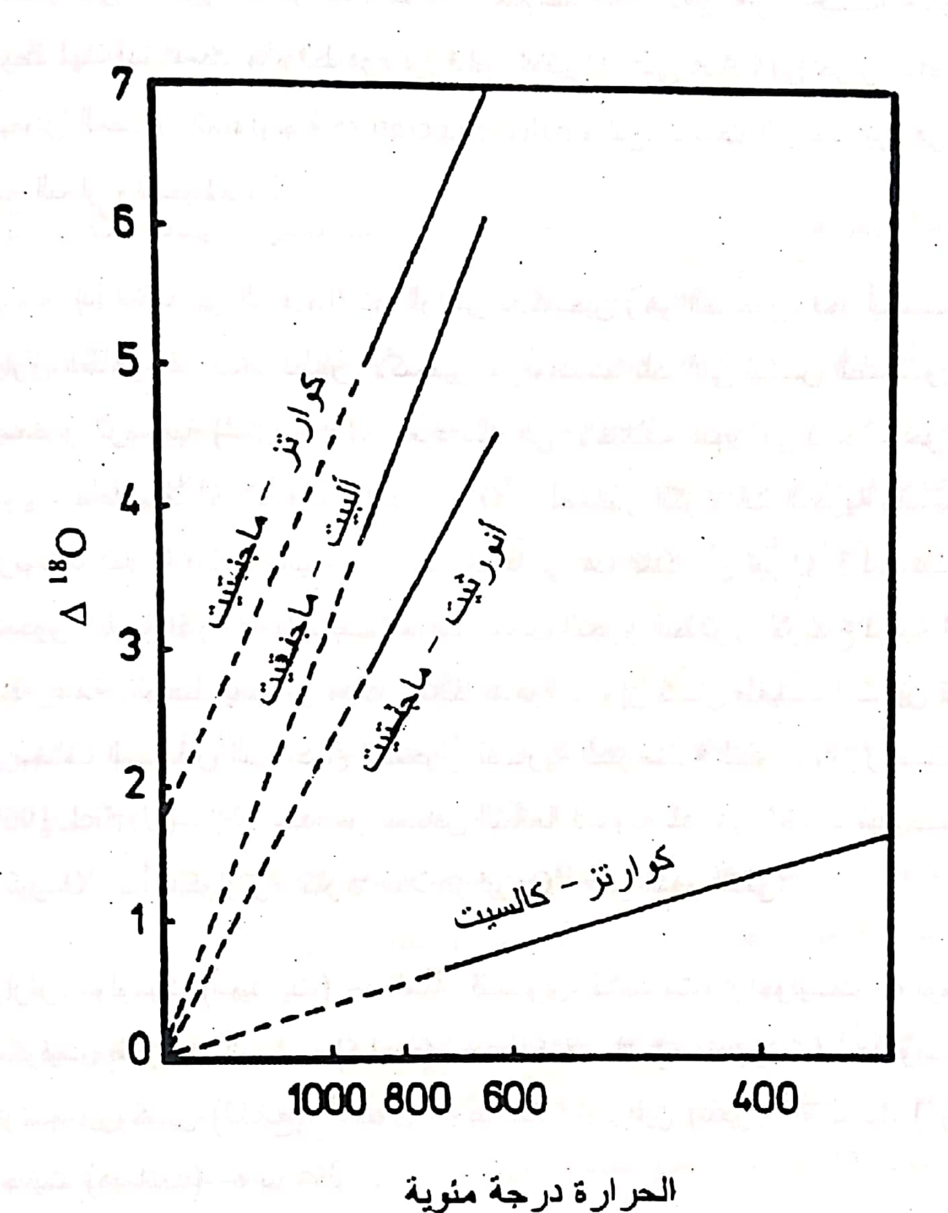
فى قاع المحيط، حتى إن متوسط حيود قيمة $\delta^{18}O$ يصل فى هذه الصخور إلى حوالى +29 فى الألف عن ماء المحيط، ونظرًا لثبات قيمة النسبة $^{18}O/^{16}O$ فى ماء المحيط فإن التغير فى هذه النسبة فى صخور الكربونات البحرية يرجع عادة إلى التغير فى درجة حرارة ماء المحيط. لهذا استخدمت هذه الظاهرة فى قياس التغيرات التى حدثت فى حرارة ماء المحيط فى بعض العصور الجيولوجية paleotemperature والتى ساهمت إلى حد كبير فى معرفة تاريخ البحار والمحيطات .

إذا انتقلنا إلى الوعاء الآخر الرئيس للأكسجين وهو الصخور، نجد أيضا بعض الفوارق الظاهرة فى نسب نظائر الأكسجين ، وأوضحها تلك التى بين الصخور النارية والصخور الرسوبية (شكل 8-6). ويعود ذلك إلى الاختلاف الكبير فى درجات حرارة بيئات التكوين. فنجد مثلا اختلافًا واضحًا بين قيم $\delta^{18}O$ لصخور الكربونات البحرية وقيمها لصخور الكربونات النارية (الكربوناتيت). نلاحظ أيضاً فى هذا الشكل أن قيم $\delta^{18}O$ لمختلف أنواع الصخور النارية أكثر تقاربًا بسبب انخفاض معدل التجزؤ النظائرى لارتفاع درجة الحرارة بصفة عامة . لوحظ أيضا أن هناك اختلافًا ظاهرًا – وإن كان طفيفًا – بين قيم $\delta^{18}O$ فى مختلف المعادن التى تكون الصخور النارية المتزامنة التبلور. وقد رتب جارلك وتازليا (Garlick 1969) عددا من المعادن الشائعة المكونة للصخور حسب ميلها النسبى لتركيز ^{18}O بدأ بالكوارتز، أكثرها ميلا لتركيز ^{18}O على النحو التالى:

كوارتز، دولوميت (أنهيدريت) ← فلسبار قلوى، كالسيت، أراجونيت ← لوسيت ← مسكوفيت، نفلين ← أنورثيت (كيانيت) ← جلوكوفان (ستوروليت) ← لاوسونيت ← جارنت، بيروكسين (الشائع)، أمفيبول ← بيوتيت ← أولفين (سفين) ← إلمنيت (روتيل) ← ماجنتيت (هيماتيت) ← بيروكلور.

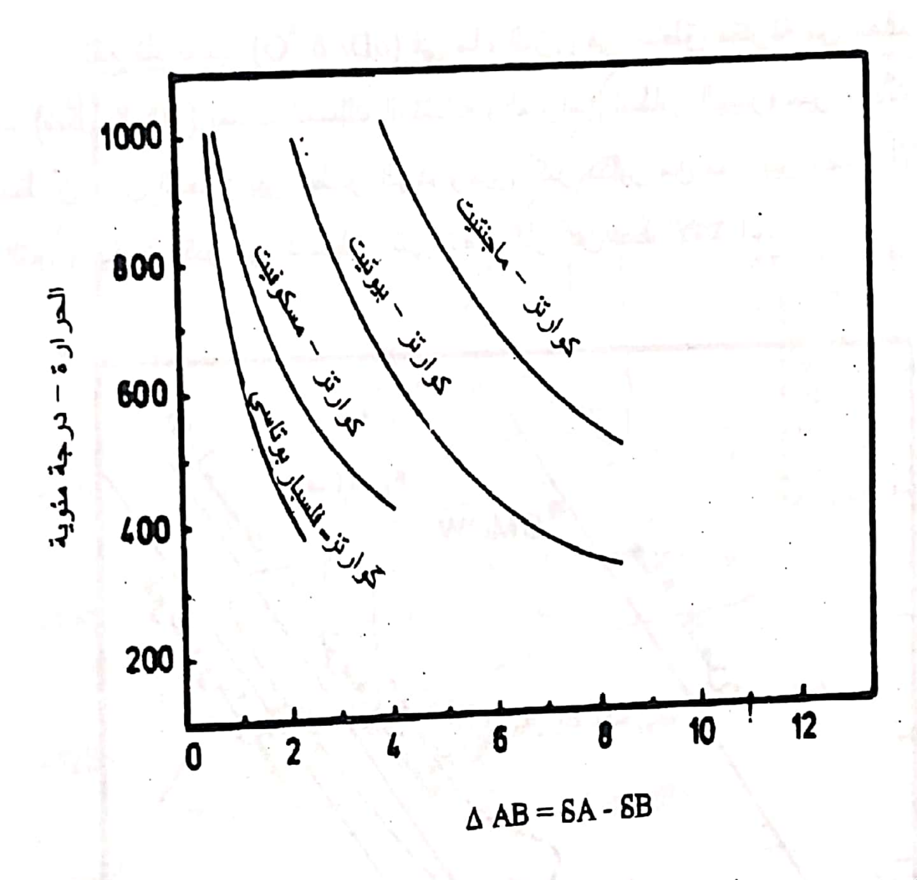
ونظرًا لأن هذا الاختلاف يزداد أو ينقص مع تغير درجات الحرارة، فقد استحدثت طريقة لتحديد درجات حرارة تكون الصخر geothermometry وذلك بقياس $\delta^{18}O$ فى معدنين متزامنين فى التبلور، أى إنهما حصلا على الأكسجين من مصدر واحد فى وقت واحد. يفصل المعدنان من نفس الصخر ثم يحدد الفرق بين القيمتين: $\delta^{18}O$ للمعدن الأول

وليكن الماجنتيت مثلا و$\delta^{18}O$ للمعدن الثانى وليكن الكوارتز مثلا — ويسمى هذا الفرق أيضا دلتا ولكن يكتب Δ وتتناسب قيمته مع درجة حرارة التكون كما فى شكل 8-8.



شكل 8-8 التغير فى $\delta^{18}O$ بتغير الحرارة، حيث يمثل $\Delta^{18}O$ الفرق بين قيم $\delta^{18}O$ فى أزواج من المعادن الموجودة فى نفس الصخر وكان بينها وبين وعاء الأكسجين حالة اتزان نظائرى عند درجات الحرارة المختلفة. عن: كراوسكوف (Krauskopf 1979).

يلاحظ فى هذا الشكل أن كل زوج من المعادن له منحنى حرارى خاص بــــه، وأن ميل هذا المنحنى قد حدد بوساطة عدة تجارب معملية، رصدت فيها معاملات تجزؤ نظـــائر الأكسجين بين كل من هذه المعادن والماء. يمكن أن تطبق نفس هذه الطريقة علـــى معـــادن الصخور المتحولة تحت شروط معينة تتعلق بحالة الاتزان لمعرفة درجات الحرارة الســـائدة أثناء عملية التحول الإقليمى (شكل 8-9).

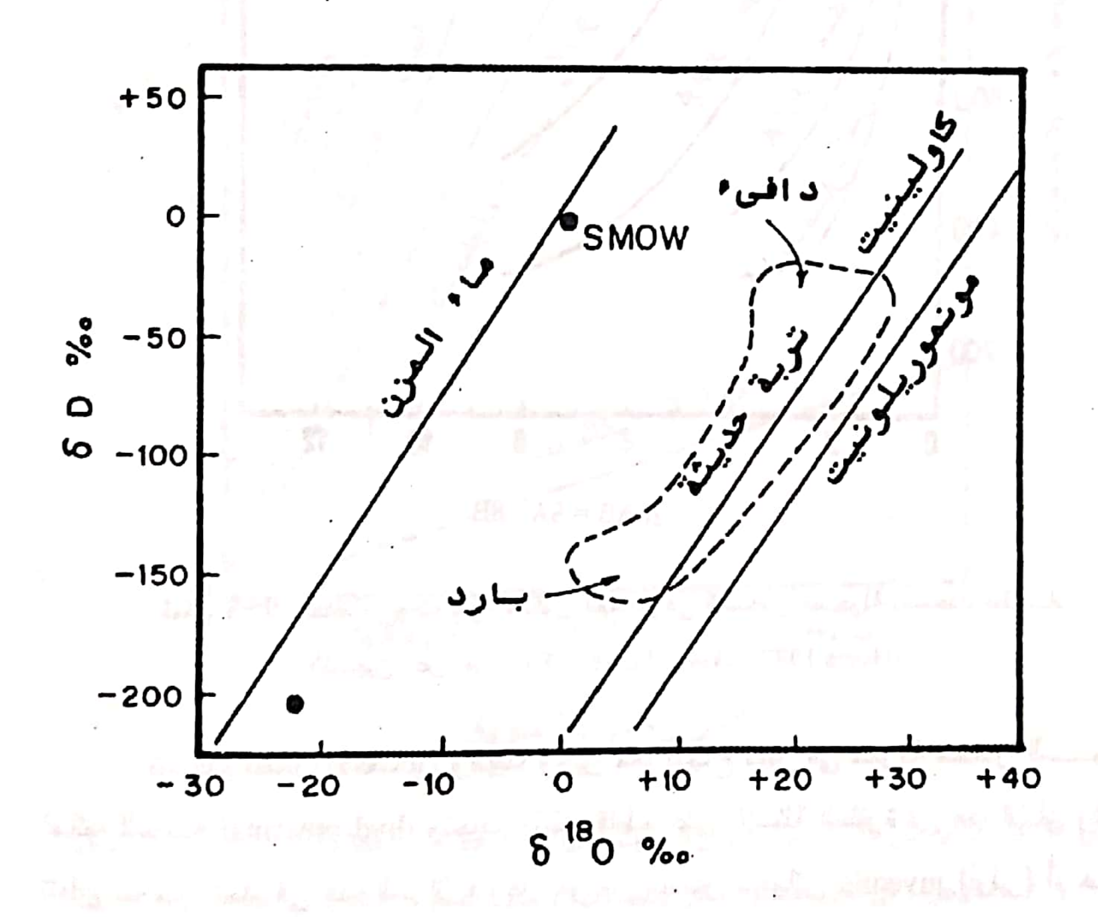


شكل 8-9 تحديد درجات حرارة تكون المعادن فى الصخور المتحولة باستخدام نظـــائر الأكسجين. عن: فور (Faure 1986) وهوف (Hoefs 1987).

تستخدم نظائر الأكسجين والهيدروجين معًا بنجاح كبير فى معرفة مصدر الســـوائل المائية الساخنة hydrothermal، وتجيب بشكل قاطع على الأسئلة المثارة فى هذا الشأن والتى تتعلق بمصدر الماء فى هذه السوائل، وهل هو من مصدر مجماتى juvenile (أولى) أم هـــو من ماء المزن meteoric ؟ الإجابة، أن كلا النوعين ساهم فى إمداد هـــذه الســـوائل ولكـــن أحيانًا يطغى مصدر على الآخر وغالبًا ما يكون إسهام ماء المزن هو السائد. الدليـــل علـــى صحة هذه الإجابة هو ما نلحظه من فروق واضحة بين النسبة ($\delta D/ \delta^{18}O$) فى الماء الـــذى

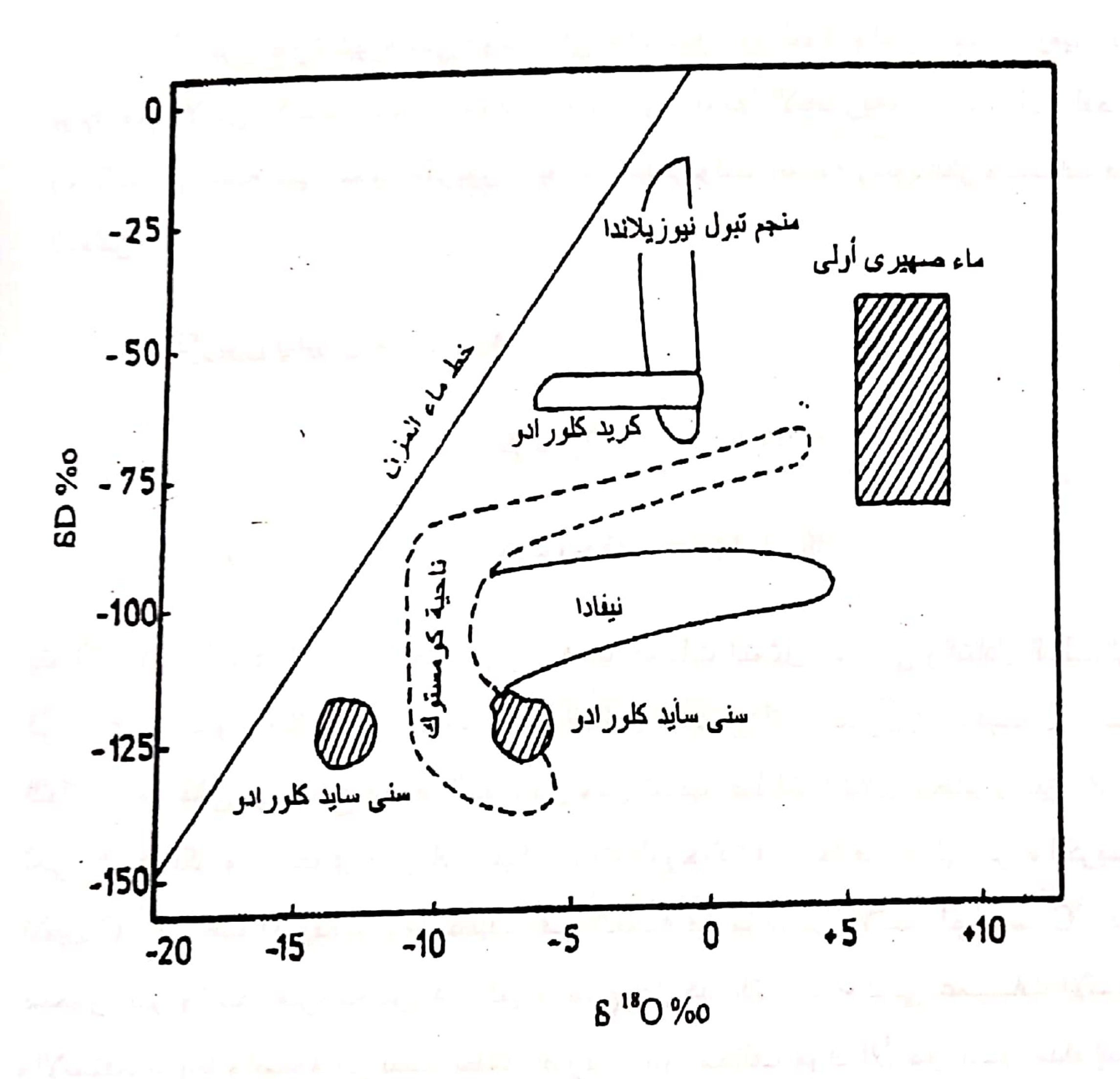
يدخل فى تركيب معادن الصخور النارية ونفس النسبة فى الماء الذى يوجد قرب سطح الأرض. فى المعادن النارية التى لم تتعرض للتحول مثل البيوتيت والهورنبلند، نجد أن مدى التغير فى النسبة المذكورة محدود جدًا، فى حين يكون التغير فى هذه النسبة كبيرًا فى المعادن المتحولة بفعل المياه السطحية أو القرب سطحية عاكسا درجات مختلفة من التجزؤ النظائرى بسبب العمليات المتتابعة من البخر والتكثف لمياه أصلها من مياه المحيطات.

تقع قيم نسب ($\delta D/\ \delta^{18}O$) فى ماء المزن فى مناطق متفرقة من العالم على خط واحد (شكل 8-10) بسبب المسلك المتشابه والمتزامن لنظائر الهيدروجين والأكسجين، ولكن يلاحظ أن مدى التجزؤ بين نظائر الهيدروجين أكبر بكثير من مداه بين نظائر الأكسجين. كما أن التجزؤ يكون أكبر فى المناطق التى تبعد أكثر عن خط الاستواء.



شكل 8-10 العلاقة بين $\delta^{18}O$ و δD فى المعادن الطينية المتكونة قرب حرارة سطح الأرض. مبسط عن: أهموتو (Ohomoto 1986).

يلاحظ أيضا فى شكل 8-11 أن نسب ($\delta D/ \delta^{18}O$) فى الماء الموجود فى معـــادن التحوال خاصة فى النطاقات المصاحبة لأكثر الخامات المعدنية يقع بين خط نسب مياه المـزن والمنطقة المحدودة للماء المجماتى، مما يعد دليلا على حدوث تبادل نظائرى بدرجات متفاوتة بين الماء الأولى المحبوس فى داخل المعادن المكونة للصخر وماء المزن السائد فى المحـاليل الحاملة للخامات.



شكل 8-11 العلاقة بين $\delta^{18}O$ و δD فى بعض مناجم الذهب والفضة كما حددت فى مكتنفات الموائع.
مبسط عن كريس وتيلور (Criss & Taylor 1986) و رولنسون (Rollinson 1993)

نظائر الكربون

الكربون هو أحد العناصر الرئيسة فى الكون، ومصدر أساسى لاستمرار الحياة على الأرض، وبالتالى فهو أهم عناصر الغلاف الحيوى biosphere، وإن كان يوجد أيضا فى قشرة ووشاح الأرض، وكذلك فى الغلافين المائى والهوائى.

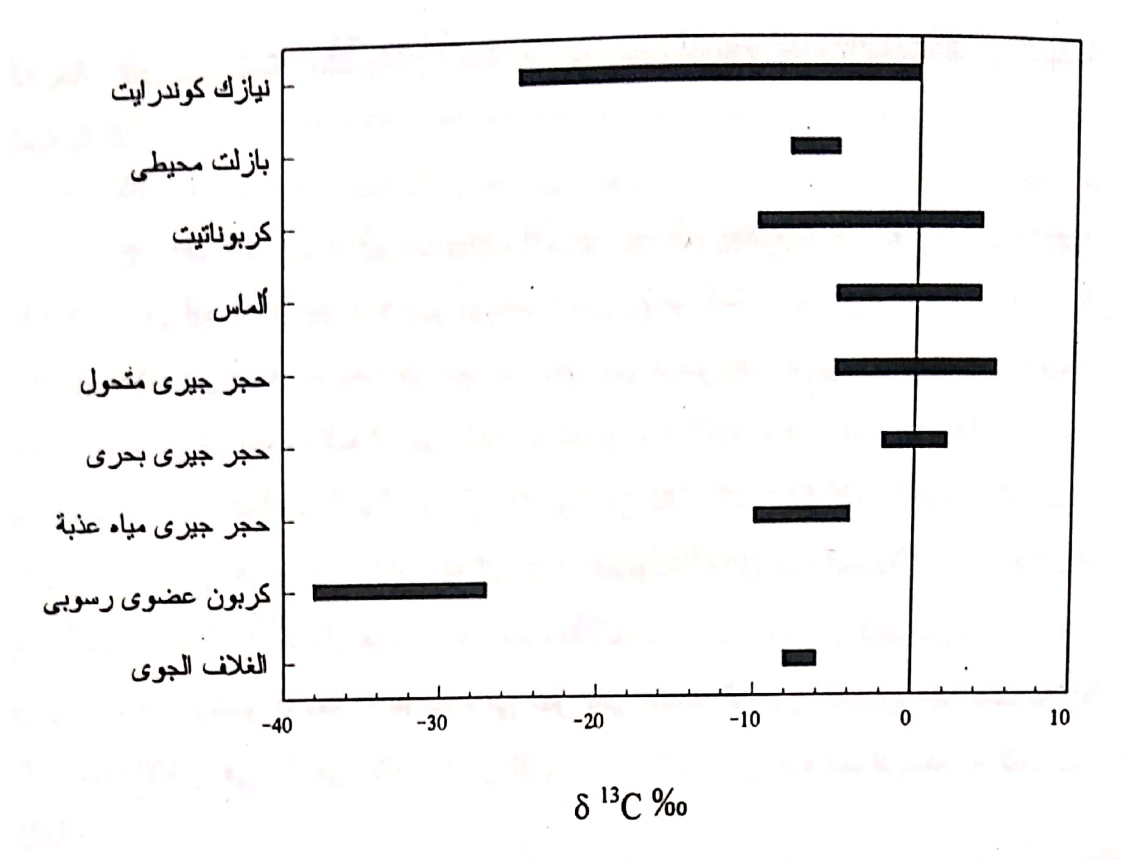
للكربون قدرة كبيرة على الوجود فى عدد كبير من المواد والمركبات الطبيعية، فهو يوجد مختزلا فى الكائنات الحية والمواد العضوية ومشتقاتها الأحفورية، كالبترول والفحم، ومؤكسدا فى هيئة ثانى أكسيد الكربون وأيونات البيكربونات المائية وشق الكربونات فى المعادن.

للكربون نظيران مستقران هما:

كربون12 = 98.89 %

كربون13 = 1.11 %

يتم التجزؤ النظائرى للكربون بعدة طرق، أهمها عمليات التمثيل الضوئى والتبادل النظائرى فى تفاعلات المواد الكربونية. تسبب عملية التمثيل الضوئى إثراء للكربون الخفيف ^{12}C فى النباتات، وبالتالى فى جميع المواد الحية، فى حين تسبب عمليات التبادل النظائرى بين غاز ثانى أكسيد الكربون الجوى وأيونات البيكربونات الموجودة فى الغلاف المائى إثراء للكربون الثقيل ^{13}C فى هذه الأيونات. كما تتسبب نفس العملية فى مزيد من الإثراء لـ ^{13}C فى صخور الكربونات المترسبة من هذه المياه. ينتج عن هذا التنوع فى عمليات الإثراء والاستنفاد فروقا واضحة فى نسب نظائر الكربون بين مختلف مواد الأرض يصل مداه إلى حوالى 5% ويحد طرفيه الغازات العضوية الخفيفة، كالميثان من ناحية (أقصى إثراء لـ ^{12}C) وصخور الكربونات من ناحية أخرى (أقصى إثراء لـ ^{13}C)، ويظهر ذلك من مقارنة فرق ^{13}C للمواد المختلفة فى الأرض (شكل 8-12).



شكل 8–12 التغير فى قيم $\delta\ ^{13}C$ فى بعض الأوعية الجيولوجية للكربون منسوبا إلى PDB.
عن بيانات من: فور (Faure 1986) وهوف (Hoefs 1987) ورولنسون (Rollinson 1993).

يقدر التجزؤ بين نظائر الكربون فى هذه المواد بالمعامل $\delta^{13}C$ ويحسب نسبة إلى العينة العيارية PDB كالتالى:

$$\delta^{13}C‰ = \frac{\left(^{13}C/_{12}C\right)_{sp} - \left(^{13}C/_{12}C\right)_{st}}{\left(^{13}C/_{12}C\right)_{st}} \times 10^3$$

ونظرا لقرب نضوب هذه العينة العيارية، فقد استحدثت مجموعة من العينات الأخرى أكثرها استخداما هى عينة من الحجر الجيرى من منطقة سولنهوفن Solenhofen بالسويد وتحمل الرقم والرمز NBS-20 الصادر من المكتب القومى للمعايرة بالولايات المتحدة الأمريكية. والتى تحدد قيمة $\delta^{13}C$ لها بحوالى –1 فى الألف نسبة إلى PDB. وبديهى

أنه يمكن لأى عينة قيست بالنسبة إلى عينة عيارية معينة أن يعاد حسابها بحيث تنسب للعينة العيارية الرئيسة PDB.

لعله من المفيد أن نتنقل بين بعض الأوعية المختلفة للكربون فى البيئات التى تحيط بنا ونقارن بين قيم $\delta^{13}C$ فيها ونحاول أن نجد تفسيرا للاختلافات بينها. أول هذه الأوعية وأكثرها أهمية فى البيئة المحيطة هو الغلاف الحيوى والرسوبيات الحديثة. تتحكم عملية التمثيل الضوئى فى تجزئة النظائر بين الغلاف الجوى والنباتات، وهى عملية معقدة يتم بوساطتها استحواذ النباتات الخضراء على الكربون من ثانى أكسيد الكربون الجوى وتثبيته داخل أنسجتها مع تحويل جزء كبير منه إلى مواد عضوية. خلال هذه العملية، تتم عملية إثراء كبيرة للنظير ^{12}C داخل هذه المواد العضوية، خاصة السليلوز واللجنين والليبيدات (زيوت ودهون وشموع) مقارنة بتركيزه فى غاز ثانى أكسيد الكربون الجوى. فإذا علمنا أن $\delta^{13}C$ لهذا الأخير هى -7 فى الألف، أمكن تقدير مدى التجزؤ فى هذه المواد بمقارنة القيم الآتية:

المواد	مدى التغير فى قيم $\delta^{13}C$
النبتات البرية	-24 حتى -34 فى الألف
النباتات البحرية وأعشاب الملاحات والصحراء	-6 حتى -19 فى الألف
الطحالب والفطريات	-12 حتى -23 فى الألف
المواد العضوية فى الرواسب الحديثة	-10 حتى -30 فى الألف

تنعكس كل هذه القيم على التركيب النظائرى لمصادر الطاقة الأحفورية من فحم وبترول وغازات طبيعية حيث تقل نسب الكربون الثقيل وتزداد قيم حيود $\delta^{13}C$ (بالسالب)، وهو ما يتفق مع كون هذه المواد مشتقة من أصل نباتى أو حيوانى. تتغير قيم $\delta^{13}C$ فى حدود ضيقة حول متوسط -25 فى الألف فى الفحم، مما يدل على عدم حدوث تجزؤ كبير للنظائر فى النباتات أثناء عملية التفحم. على جانب آخر نرى أن قيم $\delta^{13}C$ فى البترول الخام

تتغير فى مدى أكثر اتساعا حيث تتراوح بين -18 وحتى-34 فى الألف (بمتوسط حول -28 فى الألف)، وذلك بسبب تعدد نوعية النباتات والحيوانات التى تشكل مصادر البترول الخام، وكذلك تعقد عملية تحويل هذه المواد إلى بترول فى أعماق الأرض، واشتمالها على الكثير من التفاعلات التى تفضل بعض مكونات النباتات مثل الليبيدات على مكونات أخرى مثل السليلوز، كما يلعب التكسير الحرارى thermal cracking لمكونات البترول دورا فى تهريب أو إعادة توزيع المكونات الغازية الخفيفة والتى يزداد تركيز نظير الكربون الخفيف ^{12}C فيها.

جدير بالذكر، أنه قد ترتب على التوسع فى حرق مختلف أنواع الوقود الأحفورى fossil fuel خلال القرن الماضى زيادة فى نسبة غاز ثانى أكسيد الكربون فى الجو تصل إلى حوالى 10%، وصاحب ذلك تغير فى نسب نظائر الكربون نحو زيادة تركيز النظير الخفيف للكربون.

الوعاء الآخر الهام للكربون هو صخور الكربونات ويتركز فيها نظير الكربون الثقيل ^{13}C نتيجة التجزؤ الذى يتم على مرحلتين؛ الأولى بين غاز ثانى أكسيد الكربون الجوى وأيونات البيكربونات فى ماء المحيط والثانية بين هذه الأيونات وشق الكربونات فى معدن الكالسيت وينتج عن ذلك زيادة نسبة $^{13}C/^{12}C$ واقتراب قيمة $\delta^{13}C$ فى صخور الكربونات البحرية من الصفر نسبة إلى PDB. وقد لوحظ عدم تغير هذه القيمة بدرجة ذات دلالة مع تغير عمر الصخر، إذ لا يزيد الفرق بين $\delta^{13}C$ فى صخور الكربونات من زمن ما قبل الكمبرى وقيمتها فى صخور الكربونات من الدهر الفانيرى عن 4 فى الألف. من ناحية أخرى، لوحظت فروق ذات دلالة بين قيم $\delta^{13}C$ فى الكربونات المترسبة فى المياه العذبة وقيمها فى الكربونات البحرية، حيث يزداد النظير ^{12}C نسبيا فى الأولى بسبب احتوائها على ثانى أكسيد الكربون المتكون نتيجة تحلل بعض بقايا النباتات فى التربة.

فى بيئات الصخور النارية يوجد الكربون على عدة صور، وتعطى ظاهرة التجزؤ النظائرى فروقا ذات دلالات هامة، وأهم صور وجوده هى:

(1) معادن صخر الكربوناتيت.

(2) غاز ثانى أكسيد الكربون الحبيس فى مكتنفات الموائع داخل المعادن.

(3) فى شكل كربون منفرد على شكل جرافيت أو ماس.

تتراوح قيم $\delta^{13}C$ فى صخور الكربوناتيت، التى توجد عـادة مصاحبـة للصخـور النارية القلوية، بين −2 وحتى −8 فى الألف بمتوسط حوالى −5 فى الألف. تعزى الفـروق بين هذه القيم لأحد أمرين: إما عدم تجانس نسب نظائر الكربون فى مصدر هـذه الصخـور تحت القشرة أو إلى حدوث تجزؤ أثناء عملية تكون الصهير الكربوناتى مع احتمـال تداخـل السببين. من ناحية أخرى، تظهر نتائج التحاليل التى أجريت على غاز ثانى أكسيد الكربـون الحبيس فى المكتنفات أن قيم $\delta^{13}C$ تغطى مدى أوسع يتراوح بين +3 و −18 فى الألف ممـا يشير إلى احتمالية اختلاط كربون مجماتى وكربون جوى ذائب فى المحاليل السطحيـة التـى تتخلل القشرة الأرضية. أما الكربون الحر فى الماس فتغطى $\delta^{13}C$ له المدى −2 إلـى −10 فى الألف، وهو مدى يتداخل مع مدى معادن الكربوناتيت، مما يرجح وحدة المصدر.

بقيت بيئة الصخور المتحولة، وفيها لوحظ تناقص قيم $\delta^{13}C$ فى صخور الكربونـات البحرية التى تعرضت لتحول بالتماس، مما يوحى بأن نسبة ^{13}C فى غاز CO_2 الذى تفلت من الصخر نتيجة التفاعلات المصاحبة لعملية التحول، كانت أكبر منها فى الصخر الأصلى. ومع ذلك، فقد لوحظ أيضا عدم وجود علاقة منتظمة بين قيم $\delta^{13}C$ وارتفاع رتبة التحول الإقليمـى لصخور الكربونات. أما الجرافيت فيظهر إثراء متفاوتا فى النظير ^{13}C مما يتفق مـع كونـه مشتقا من مصدر حيوى.

نظائر الكبريت

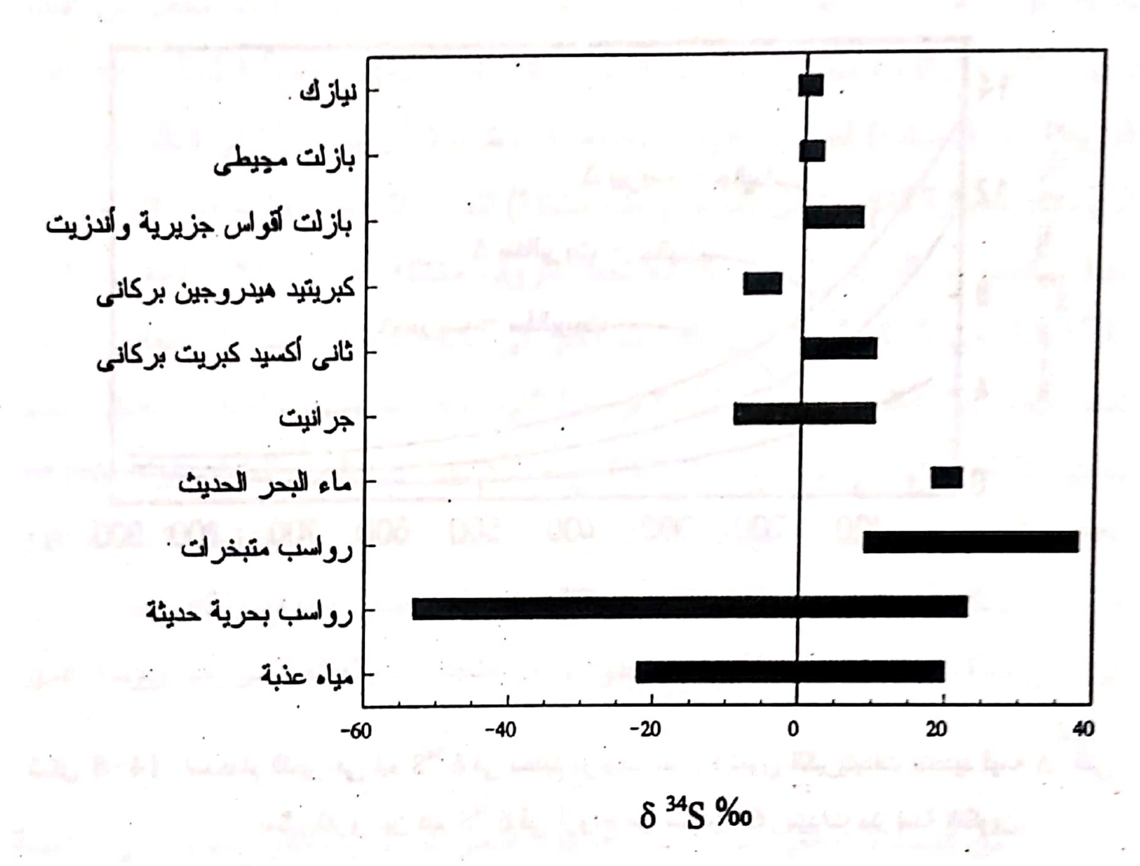
الكبريت هو أحد العناصر واسعة الانتشار فى البيئات الجيولوجية. ويوجد مؤكسـدا ككبريتات فى المحيطات وفى معادن صخور المتبخرات، ومختزلا فى معـادن الكـبريتيدات التى تشكل خامات معظم العناصر الفلزية. كما يوجد كعنصر حر فى صخور الغطاء لكثـير من قباب الملح، وفى بعض مناطق الأنشطة البركانية. للكبريت أربعة نظائر مستقرة هى:

كبريت 32	= 95.02%
كبريت 33	= 0.75 %
كبريت 34	= 4.21 %
كبريت 36	= 0.02 %

يعبر عن التركيب النظائرى للكبريت بالرمز $\delta^{34}S$ ‰ وينسب إلى كبريت معـــدن الترويليت المفصول من النيزك الحديدى Canyon Diablo وذلك على النحو التالى:

$$\delta^{34}S‰ = \frac{\left(^{34}S/^{32}S\right)_{sp} - \left(^{34}S/^{32}S\right)_{st}}{\left(^{34}S/^{32}S\right)_{st}} \times 10^3$$

يتراوح التغير فى قيم $\delta^{34}S$ بين −50 فى الألف و+60 فى الألف كما يظهر فى شكل 8−13. يعزى هذا التغير الواسع المدى إلى عمليتين رئيستين هما:

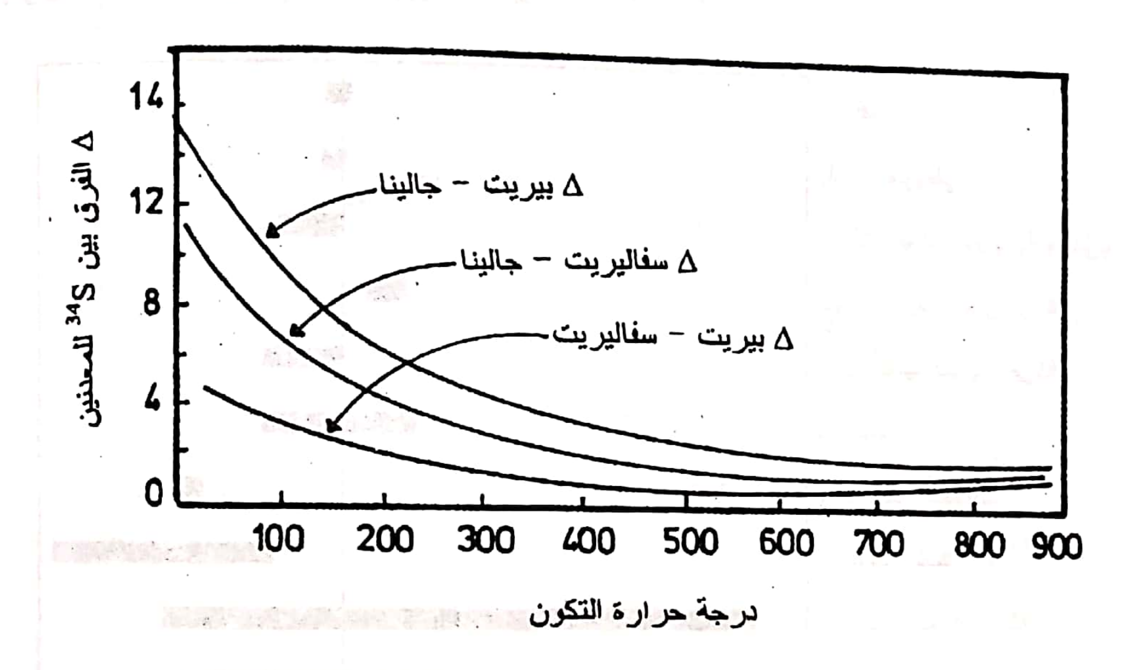


شكل 8−13 التغير فى قيم $\delta^{34}S$ فى بعض الأوعية الجيولوجية للكبريت منسوبا إلى ترويليت CD. عن بيانات من: أهوموتـو (Ohmoto 1986) و هـــوف (Hoefs 1987) ورولنـسون (Rollinson 1993) .

1− اختزال أيونات الكبريتات إلى كبريتيد الهيدروجين بأنواع خاصة مـن البكتيريـا اللاهوائية anaerobic bacteria مما ينتج عنه إثراء كبريتيد الهيدروجين بالنظير ^{32}S .

2- مجموعة من تفاعلات التبادل النظائرى بين الكبريتات والكبريتيدات ينتج عنها تركيز ^{34}S فى الكبريتات، أو بين أنواع مختلفة من الكبريتيدات، ينتج عنها إثراء الكبريتيد صاحب أقوى قوة ترابط (فلز- كبريت) بالنظير ^{34}S.

لهذا السبب استخدم التركيب النظائرى للكبريت فى معادن الكبريتيد المتكونة سويا - مكانا وزمانا- كوسيلة لتحديد درجة حرارة تكونها (شكل 8-14)، تماما كما استخدمت نظائر الأكسجين فى تحديد درجة حرارة المعادن الحاوية للأكسجين.



شكل 8-14 استخدام التغير فى قيم $\delta\ ^{34}S$ فى تحديد درجات حرارة تكون الكبريتيدات بتحديد قيمة Δ التى تمثل الفرق بين قيم $\delta\ ^{34}S$ فى أزواج من معادن الكبريتيدات متزامنة التكوين.
عن: هوف (Hoefs 1987).

جرت محاولات عديدة لتمييز خامات الكبريتيدات ذات الأصل النارى أو الحرمائى من تلك ذات الأصل الرسوبى ذات النشأة المتزامنة syngenetic، ولكنها فشلت بسبب التداخل الكبير بين قيم $\delta^{34}S$ فى النوعين. كان الأساس النظرى لهذه المحاولات هو أن البكتيريا التى تعيش فى الرسوبيات حديثة الترسيب تختزل الكبريتات وتثرى كبريتيد الهيدروجين الناتج فى النظير الخفيف ^{32}S، الأمر الذى يترتب عليه زيادة تركيز الكبريت ^{32}S فى النوع الذى تعرض

لاختزال بكتيرى مقارنة بالكبريتات البحرية. من جانب آخر، يتميز الكبريت المرتبط بالصخور النارية المشتقة من الوشاح العلوى بتشابه مع كبريت النيازك، وبالتالى فإن قيم ^{34}S تكون قريبة من الصفر. على هذا الأساس كان يتوقع أن يعطى الكبريت ذو الأصل النارى مدى ضيقا من التغير فى $\delta^{34}S$ يتمركز حول الصفر، فى حين يعطى الكبريت ذو الأصل الحيوى (بكتيرى) قيما لـ $\delta^{34}S$ أكثر تفرقا وسالبة فى مجملها.

يعزى عدم نجاح المحاولات المذكورة، وعدم اتفاقها مع الأساس النظرى، إلى تعقد عملية تكون الخامات، وتعرضها للكثير من الأحداث فى أزمان متتابعة، مما يجعل من عملية تمييز الكثير من الرواسب إلى رواسب متزامنة النشأة (رسوبية) أو لاحقة النشأة epigenetic (نارية – مائية ساخنة) أمرا فى غاية الصعوبة. فلوحظ مثلا أن قيم $\delta^{34}S$ فى الكثير من الرواسب المعدنية ذات الأصل النارى (مائية ساخنة) تتباين على مدى واسع بسبب وجود أجيال متعددة من المعادن ترسبت بالتتابع تحت ظروف مختلفة. إضافة لذلك لا تعتمد قيم $\delta^{34}S$ فقط على التركيب النظائرى للكبريت الكلى فى الكيان الذى تترسب منه المعادن، بل تعتمد أيضا على الظروف البيئية السائدة فى هذا الكيان وقت الترسب، خاصة ما يتعلق منها بتركيزات أيون الهيدروجين pH، والوفرة النسبية للأكسجين بين المواد المتطايرة oxygen fugacity. من ناحية أخرى، فإن قيم $\delta^{34}S$ فى الرواسب المعدنية المرتبطة بالصخور الرسوبية يمكن أن تتمركز حول قيمة محدودة ولا تظهر الانتشار المتوقع وذلك بسبب تكونها فى كيان مغلق — محتواه من الكبريت محدود وغير متجدد — وتحت ظروف بيئية غير متقلبة.

من المحاولات التى تمت أيضا لاستخدام التغير فى نسب نظائر الكبريت فى دراسة الرواسب الكبريتيدية تلك التى شملت الرواسب الطباقية الارتباط stratabound deposits بنوعيها الرسوبى والبركانى. فمثلا، وجد أن رواسب الكبريتيد المرتبطة بصخور رسوبية تكون أكثر إثراء بالنظير ^{32}S عن الكبريتات فى الصخور المصاحبة حيث يصل الفرق إلى حوالى 12 فى الألف، فى حين يصل نفس الفرق فى الرسوب المرتبطة بالصخور البركانية إلى حوالى 17 فى الألف. استنتج من ذلك أن الكبريت فى هذه الرواسب الكبريتيدية مشتق من الكبريتات البحرية بالاختزال البكتيرى.

تختلف قيم $\delta^{34}S$ بشكل عام فى الكبريتيدات المصاحبة للصخور النارية المشتقة من الوشاح عن تلك المشتقة من القشرة الأرضية، ففى الأولى غالبا ما تكون نسبة $^{34}S/^{32}S$ قريبة من النسب السائدة فى النيازك الحديدية، وبالتالى تكون قيم $\delta^{34}S$ حول الصفر، أما فى الثانية والتى تصاحب عادة الصخور الجرانيتية والمتوسطة، فإن نسب نظائر الكبريت تتباين تباينا واسعا، ذلك أن الكبريتيدات فى هذه الحالة انفصلت من صهير تكون بانصهار جزئى لصخور رسوبية أو تلوث بكبريت من أصل حيوى كان موجودا بالقشرة.

هناك استخدامات، وتطبيقات أخرى كثيرة، للاختلاف فى نسب نظائر الكبريت فى أوعيته المتعددة مثل الفروق بين أنواع البترول الخام والفحم والتغير فى التركيب النظائرى للكبريت البحرى خلال الزمن الجيولوجى. وعموما، فإن كثيرا من الدراسات تتضمن الآن استخدام نظائر أكثر من عنصر لمعرفة الكثير من أسرار الأرض التى لم تبح بها حتى الآن (وما أوتيتم من العلم إلا قليلا) (الاسراء : 85).

مراجع الباب الثامن

Criss, R. E. and Taylor, H. P. Jr. (1986) Meteoric - Hydrothermal Systems. In: **Valley, J. W., Taylor, H. P., & O'Niel, J. R. (eds.).** Stable isotopes in high temperature geologic processes, *Reviews in mineralogy*, vol. **16**: 373 - 424.

Dalrymple, G. B. and Lanphere, M. A. (1969) *Potassium-Argon Dating*, San Francisco: W. H. Freeman, 258 p.

Doe, B. R. (1970) *Lead Isotopes*. Berlin: Springer-Verlag, 137 p.

Doe, B. R. and Zartman, R. E. (1979) Plumbotectonics 1, The Phanerozoic. In: **Barnes, H. L. (ed.).** *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed., New York: Holt, Reinhart and Winstone.

Faure, G. (1986) *Principles of Isotope Geology*, 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, 589 p.

Garlick G. D. (1969) The stable isotopes of oxygen. In Wedepohl K. H. (ed.), *Handbook of Geochemistry*, vol. II-I. Heidelberg: Springer-Verlag.

Harper, C. T. (ed.) (1973) *Geochronology - Radiometric Dating of Rocks and Minerals*. Stroudsburg, Pa.: Dowden Hutchinson & Ross, 469 p.

Hashad, A. H., Sayyah, T. A., El Kholy, S. B. and Yousef, A. (1972) Rb-Sr isotopic age determination of some basement Egyptian granites, *Egypt. J. Geol.* **16**: 169-181.

Hoefs, J. (1987) *Stable Isotope Geochemistry* (3rd. ed.) Berlin: Springer-Verlag.

Krogh, T. E. (1982) Improved accuracy of U-Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using an air abrasion technique, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**: 631 - 635.

Ohomoto, H. (1986) Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: **Valley, J. W., Taylor, H. P., & O'Niel, J. R. (eds.).** Stable isotopes in high temperature geologic processes, *Reviews in mineralogy*, vol. **16**: 491 - 559.

Rankama, K. (1963) *Progress in Isotope Geology*, New York: John Wiley, 705 p.

Rollinson, H. (1993) *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*, Essex, England: Longman Scientific & Technical, 352 p.

Sheppard, S. M. F. (1986) Characterization and isotopic variations in natural waters. In: **Valley, J. W., Taylor, H. P., & O'Niel, J. R. (eds.).** Stable isotopes in high temperature geologic processes, *Reviews in mineralogy*, vol. **16**: 165 - 184.

Suess, H. E. (1956) Secular variations of the cosmic-ray produced carbon-14 in the atmosphere and their interpretation. *J. Geophys. Res.* **70**: 5937 – 5952.

Taylor, H. P. (1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alterations and ore deposition. *Econ. Geol.* **69**: 843-883.

Wetherill, G. W. (1956) Discordant uranium - lead ages, *Trans Amer. Geophys. Union* **37**: 320 - 326.

Valley, J. W., Taylor, H. P. and O'Niel, J. R. (eds) (1986) Stable isotopes in high temperature geologic processes, *Reviews in mineralogy* **16**: 570 p.

البـــاب التاســـع

جيوكيمياء المـــاء

- صفات الماء الخاصة
- تركيب مياه البحار والقارات
- مكونات ماء الشرب وخصائصه
- تقويم التحاليل الكيميائية للماء
- الماء والبيئة.

الماء هو أكثر مكونات الأرض تميزا، فقد كان مسرحا لتطور الحياة (وجعلنا من الماء كل شئ حى) (الانبياء 30). كما أنه ينفرد ببعض الخواص الجيوكيميائية التى جعلت له أهمية عظمى فى العمليات الجيولوجية أو الجيوكيميائية التى تحدث على سطح الأرض. ويعد الماء العامل الرئيس فى عمليات التعرية، وفى نقل نواتجها، سواء كيميائيا أو ميكانيكيا، وذلك من خلال انسياب المياه العذبة عبر اليابسة نحو المحيطات، حاملة كميات هائلة من مواد دقيقة وذائبة، تشتمل على عناصرذائبة، وفتات صخرى طبيعى، ومخلفات ناشئة عن المجتمعات البشرية. وتعد المحيطات المكان الرئيس لعمليات الترسيب والمستودع الأكبر لكثير من المواد ذات الأهمية الجيوكيميائية، كما أنها تلعب دوراً أساسيًا فى تلطيف مناخ الكرة الأرضية.

و لتهيئة الحياة على سطح الأرض، يتبخر الماء من المحيطات ويصعد إلى الغلاف الجوى على شكل بخار ماء نقى، ثم يعود فيتساقط الجزء الأعظم منه على المحيطات، فى حين يتساقط الجزء الباقى على اليابسة ليكوّن أثمن الموارد التى أنعم الله بها على البشرية جمعاء. تقدر كمية الماء العذب الذى يسقط على اليابسة بحوالى 41000 كم^3 سنويا، ينتفع بحوالى 9000 كم^3 للاستخدام البشرى، فى حين يعود إلى المحيط حوالى 32000 كم^3 على شكل أمطار تسبب فيضانات يتعذر السيطرة عليها أو الاستفادة منها، خاصة فى المناطق غير المأهولة، وتنتهى بالتالى إلى المحيط حيث تسهم فى موازنة كمية بخار الماء التى تنتقل سنويا من البحار إلى اليابسة (شميدت Schmidt 1986).

ويوجد الماء فى عدة مستودعات غير متصلة تغطى أجزاء رئيسة من الكرة الأرضية، يطلق عليها الغلاف المائى hydrosphere، وتشمل المحيطات وما يتصل بها من بحار وخلجان والبحيرات والأنهار وروافدها والمياه الجوفية والثلوج والجليد. وتعد المحيطات المستودع الرئيس للماء على سطح الأرض، فهى تغطى أكثر من 70% من سطحها؛ ولهذا يطلق على الأرض الكوكب الأزرق. وتحوى المحيطات حوالى 1370 مليون كم^3 من الماء الملح، وهو ما يشكل حوالى 97% من جملة وزن الغلاف المائى. يعطى الجدول رقم 9-1

مقارنة بين هذه الكمية والكميات الموجودة فى المستودعات الأخـــرى للميـــاه علـــى ســـطح الأرض. وهى تقديرات تقريبية نظرا لما يطرأ عليها من تغيرات بيئية وحولية وموسمية.

جدول 9-1 تقديرات كميات الماء الموجودة فىالمستودعات المختلفة للغلاف المائى

النـــــوع	الحجم كم^3
البحـــــــار والمحيطــــات	1.37×10^9
البحيرات المالحة والبحار الداخلية	1.0×10^5
البحيـــــرات العذبـــــة	1.3×10^5
المياه الجارية (الأنهار)	1.3×10^3
رطوبة التربة	6.7×10^4
المياه الجوفية حتى عمق 850م	4.2×10^6
المياه الجوفية العميقة	4.2×10^6
الثلوج والجبال الجليدية	2.9×10^7
رطوبة الجـــو	1.3×10^4

عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982).

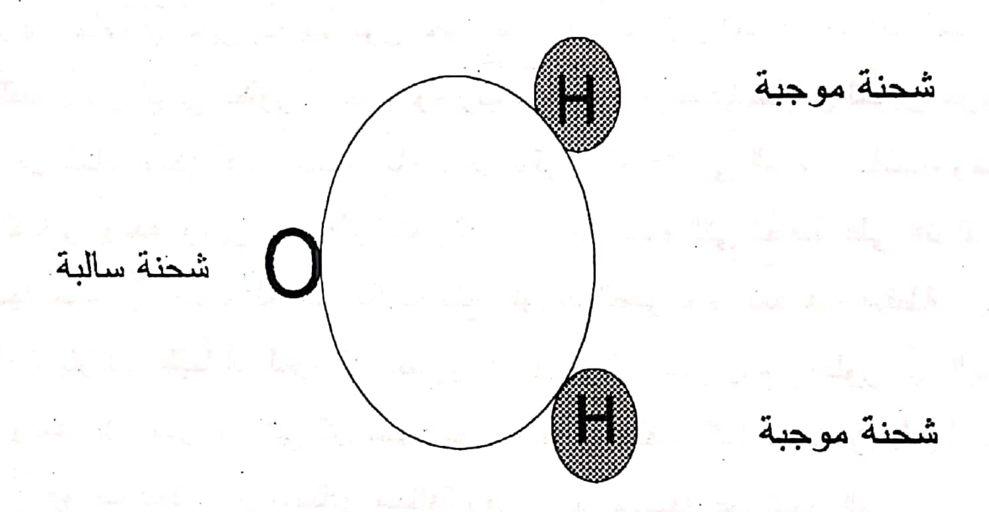
وتختلف كثافة المياه من وعاء إلى آخر باختلاف كمية ونوعية المواد الذائبة فيــها أو العالقة بها. فبينما تساوى كثافة الماء العذب النقى 1جم/ سم3 وتعد أساساً لمقياس كثافة المواد الأخرى، نجد أن كثافة ماء المحيط ذى الملوحة العادية تصل إلى 028 ,1 جم/ســم3 ، وقــد تزيد هذه القيمة قليلاً مع العمق نظرًا لما تتعرض له جزيئات الماء من انضغاط.

صفات الماء الخاصة

تختلف صفات الماء الفيزيقية اختلافًا كبيرًا عن غيره من السوائل، فيطفو الثلج علــى الماء بعكس القاعدة المعروفة بأن أى مادة صلبة تغوص فى سائل له نفس تركيبها الكيميـائى، كما يوجد الماء فى الحالة السائلة عند درجة حرارة الغرفة، فى حين يلاحظ أن المواد الأخرى التى تتكون مثله من ذرات خفيفة (كالميثان مثلا) تكون فى الحالة الغازية عند درجة حـــرارة الغرفة، ولا تتحول إلى سائل إلا عند درجات حرارة شديدة الانخفاض. أما أكثر صفات المـاء

الخاصة تميزًا فهى قدرته الفائقة على إذابة المواد الأخرى، فلا يوجد سائل شائع آخر يستطيع إذابة هذا الكم من المواد التى يذيبها الماء.

تعود كل أو جل هذه الصفات وغيرها إلى القطبية التى يتميز بــها البنــاء الــذرى لجزئ الماء، والذى يتكون من ذرتى هيدروجين وذرة أكســجين (H_2O). وتعــود خاصــة الاستقطاب هذه إلى وقوع ذرتى الهيدروجين بشحنتيهما الموجبة وحجمهما الصغير فى أحــد طرفى الجزئ، ووقوع ذرة الأكسجين بشحنتها السالبة وحجمها الكبير فى الطــرف المقــابل (شكل 9-1) ولهذا أصبح أحد طرفى الجزئ موجبًا والآخر سالبًا.



شكل9-1 يوضح استقطاب الشحن الموجبة والسالبة عند طرفى جزىء الماء

تعتبر هذه الخاصة فريدة و مميزة للماء دون السوائل الأخرى ، وهى التى أعطتــه القدرة الفائقة على إذابة المواد. يتسبب هذا البناء فى تشابك جزيئات الماء بعضــــها ببعــض بحيث يشبك الطرف الموجب لأحد الجزيئات بالطرف السالب للجزئ الذى يليه، وهكذا. هــذا التماسك بين الجزيئات هو الذى يفسر سبب انخفاض درجات حرارة التجمد والغليان للمــــاء. يلاحظ كذلك أنه عندما يتجمد الماء تنتظم جزيئاته بطريقة منظمة فى بناء سداسى مفتوح أكبر من الحجم الأصلى للماء، وهذا البناء المفتوح هو السبب فى انخفاض كثافة الثلج عن المــــاء السائل وبالتالى الطفو فوقه.

تركيب مياه البحار و القارات

تركيب مياه البحار

يقصد بماء البحر الماء الملح الذى يملأ المحيطات والبحار المفتوحة وشبه المغلقة. وقبل أن نتطرق إلى مكوناته، فإن علينا أن نتفهم علاقة صفة الماء كمذيب بملوحة ماء البحر.

تحتوى مياه البحر على كم كبير من المواد المذابة فى شكل أيونات. وللتبسيط، فعندما يذاب ملح الطعام فى الماء، فإن جزيئاته تتفكك إلى أيونات صوديوم موجبة وأيونات كلور سالبة، وتبعا لخاصة التجاذب الكهربى، ينجذب أيون الكلور السالب إلى الطرف الموجب لجزئ الماء، فى حين ينجذب أيون الصوديوم الموجب إلى الطرف السالب للجزئ، وهكذا يتم الفصل بين أيونى الكلور والصوديوم وتباعدهما وعدم تمكينهما من تكوين جزيئات من الملح داخل الماء. ولكن عندما يتبخر ماء البحر تبقى الأيونات فى الماء المتخلف، ومع زيادة شدة التبخير يرتفع تركيز هذه الأيونات وتقل جزيئات الماء التى تحافظ على افتراقها، لذلك نجد أنها تعود مرة أخرى للاتحاد مكونة ملح كلوريد الصوديوم. تعد هذه النقطة غاية فى الأهمية، إذ يترتب عليها أنه ليس من الضرورى أن يدخل الصوديوم والكلور إلى البحر من مصدر واحد، بل يمكن أن يأتى كل منهما من مصدر مختلف. كما أنه يمكن لأى أملاح أن تتكون من أيونات دخلت من مصادر مختلفة وفى أزمنة مختلفة عند تبخر الماء.

يحتوى ماء البحر تقريبًا على كافة العناصر ولكن عدداً كبيرًا منها تكون تركيزاته غاية فى القلة. وهناك أربعة أيونات رئيسة (من ناحية التركيز) فى ماء البحر هى أيونات الكلور (Cl^-) والصوديوم (Na^+) والكبريتات (SO_4^{--}) والمغنسيوم (Mg^+) فى ترتيب تنازلى من حيث الأهمية. يلى هذه العناصر فى الأهمية الغازات المذابة مثل ثانى أكسيد الكربون (CO_2) والنتروجين (N_2) والأكسجين (O_2). تدخل هذه الغازات كجزيئات كاملة فى الماء، ولهذا لا تكون قوية الارتباط بجزيئاته كما يحدث للأيونات، بل تكون حرة يسهل هروبها.

يحتوى ماء البحر أيضا على مجموعة هامة من الأيونات لها أهمية قصوى فى العمليات البيولوجية وتسمى المغذيات nutrients. ويأتى على رأس هذه أيونات النيترات والنيتريد والفوسفات. ورغم أنها توجد بتركيزات لا تتجاوز بضع أجزاء من المليون إلا أن وجودها ضرورى لاستمرار الحياة بين كائنات المحيط.

يوجد أيضا فى ماء البحر مجموعة كبيرة من العناصر النزرة التى يقاس تركيزهـــا بالجزء من البليون (ppb). بعض هذه العناصر لها تأثير هام على الحياة فى المحيطات وعلى الكائنات الأخرى، مثل الإنسان، التى تأكل الأطعمة البحرية. فاليود مثـــلا ذو أهميـــة بالغـــة لصحة الإنسان، ويضاف حاليا لملح الطعام، أما الزئبق فهو عنصر سام، وله خطورة بالغـــة على صحة الإنسان، وتسبب زيادة تركيزه فى بعض المياه نتيجة التلوث الصنـــاعى بعـــض المشاكل الصحية الخطيرة فى كثير من أماكن العالم.

ويعرف التركيب الكيميائى لماء البحر عادة باستخدام مصطلحيـــن تقديرييـــن همـــا الكلورية chlorinity والملوحة salinity. تحدد الكلورية بكمية الهالوجينات (Cl,Br,I) الكليـــة مقدرة بالجرامات التى توجد فى 1كجم من ماء البحر، بافتراض اســـتبدال اليـــود والـــبروم بالكلور. يمكن استبدال مصطلح الكلورية بمصطلح آخر هو الهالوجنية. تقدر هالوجنية مـــاء البحر بـــ 19 جم/ كجم (19 فى الألف) وقد أصبح هذا الكم رقمًا عياريًا تنســـب إليـــه بقيـــة العناصر. أما الملوحة فانها كمية تقل قليلا عن الوزن الكلى للمواد الصلبة المذابة فى 1 كجـــم من ماء البحر (بسبب تحويل كل الكربونات الى أكاسيد واستبدال البروم واليود إلـــى كلـــور وأكسدة كل المواد العضوية عياريًا) ويمكن تحديدها من الكلورية أو من قياس كثافة المـــاء. وتقدر ملوحة ماء البحر فى المحيطات المفتوحة بحوالى 35 فى الألف، ولكنها تنخفض فـــى بعض الأماكن حتى 10 فى الألف كما فى بحر البلطيق، أو ترتفع إلى حوالى 40 فى الألـــف كما فى البحر الأحمر والخليج العربى لارتفاع معدل البخر وانخفاض الإضافة ســـواء مـــن المحيط الهندى أو من الأمطار.

يلاحظ أن نسب الأيونات الرئيسة الموجودة فى ماء البحر تظل ثابتة تقريبا بســـبب التدوير والخلط المستمر. وعليه، ونتيجة للتجانس الكبير فى تركيب ماء البحر، فـــإن قيـــاس مكون واحد منها يعطى تقديرًا لكل المكونات الأخرى. ويرجع الفضل فى تحديد النسب الثابتة لمعظم عناصر ماء البحر وكمياتها إلى العالم دتمار Dittmar والذى قام بتحليل 77 عينة مياه ممثلة لكل المحيطات ومجمعة عند السطح ومن الأعماق ونشـــرها عـــام 1884 (فـــيربريدج Fairbridge 1972a, 1972b). هذه العينات كان قد سبق جمعها فى أشـــهر رحلـــة علميـــة لاستكشاف البحار حول العالم بالسفينة شالينجر Challenger ما بيـــن عـــامى 1872 و1876

ميلادية. ورغم مرور أكثر من قرن من الزمان، فإن الأرقام التى نشرها لاتختلف كثيرًا عن تلك المحددة حاليا بأكثر الطرق التحليلية تطورا ودقة (إلبن Elben 1994).

يعطى الجدول 9-2 المكونات الرئيسة المذابة فى ماء البحر منسوبة إلى قيمة كلورية ثابتة مقدارها 19 فى الألف. وبسبب ثبات نسبة المكونات الرئيسة، فإن أى واحد منها يمكن أن يؤخذ كمقياس للاخرين. ويلاحظ أنه رغم التجانس الكبير لماء المحيط، فإن كيميائيته ليست بالسهولة التى تبدو، فقد يكون من الصعوبة بمكان أن تحدد الكمية الكلية للمواد الصلبة المذابة (TDS) بالتحليل الكيميائى المباشر، كما أن تبخير ماء البحر ووزن كميات الملح المترسبة لا تعطى نتائج دقيقة لأن بعض المكونات، خاصة الكلور تفقد فى المراحل الأخيرة للتبخر، ولهذا يتم عادة اللجوء إلى طرق غير مباشرة تعتمد على عامل الكلورية.

أما بالنسبة للعناصر النزرة، فإن المحيطات تحوى كميات ضخمة رغم ضآلة تركيزاتها، وتعد مخزونًا احتياطيًا هائلا لمد الإنسان باحتياجاته المستقبلية لكثير منها. وقد أمكن تحديد حوالى 70 عنصرا نزرًا فى ماء البحر، وهناك إمكانية اكتشاف المزيد من العناصر شديدة القلة مع التقدم الذى يتحقق فى تطوير حساسية أجهزة التحليل لقياس مثل تلك العناصر.

جدول 9-2 المكونات الرئيسة المذابة فى ماء البحر

الأيونات	كلورية 19 جم/كجم	%
Cl	18.980	55.05
Br	0.065	0.19
SO_4	2.649	7.68
H_2CO_3	0.140	0.41
F	0.001	-
H_3BO_3	0.026	0.07
Mg	1.272	3.69
Ca	0.400	1.16
Sr	0.008	0.03
K	0.380	1.10
Na	10.556	30.61
المجموع	34.477	99.99

عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982).

يعطى الجدول 9-3 بعض التركيزات الأكثر ارتفاعًا للعنـــاصر الـــنزرة. وتجـدر الإشارة هنا إلى أن هذه القيم قد لا تكون دقيقة لعوامل كثيرة، منها عدد العينات التى قيســت، وعمق المكان الذى جمعت منه، وقرب العينات المجمعة من القارات، وما يصحب ذلك مـــن احتمالات تلوث، كما أن كثيرا من هذه العناصر يتأثر بالنشاط البيولوجى الذى يظهر بشـــكل واضح قرب السطح. فمثلا، الكالسيوم الذى يصل تركيزه 400 ج م م وكذلك البيكربونات، قد يقل تركيزهما فى المياه السطحية عنه فى الأعماق نتيجة امتصاص كميـــات كبـــيرة منـــهما بوساطة الحيوانات والكائنات البحرية. ولنفس السبب يلاحظ أيضا زيادة منظمة فى محتـــوى السليـــــكا من 3 ج م م تقريبًا قرب السطـــــح إلى تركيزات أعلى بكثير مع زيادة العمـــق، فى حين يرجع زيادة تركيز عنصر الفوسفور فى الأعماق إلى تحلل الكائنات العضوية الميتة.

جدول 9-3 تقديرات لتركيزات العناصر النزرة فى ماء البحر

العنصر	التركيز ملجم/ لتر	العنصر	التركيز ملجم/ لتر
Li	0.1700	V	0.0020
B	45.0000	Zn	0.0100
C	28.0000	Cu	0.0030
Si	3.0000	Mo	0.0100
P	0.0900	I	0.0600
S	900.0000	Ba	0.0200
Fe	0.0300	U	0.0030
Mn	0.0020	Pb	0.00003
Hg	0.00003	Cd	0.0001

عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982).

تلعب الكائنات العضوية البحرية ــ من نبات وحيوان وبكتيريا ــ أيضًا دوراً كبــيرًا فى إعادة توزيع المكونات غير العضوية فى ماء البحر، وبالتالى لايمكن اعتبار ماء البحـــر كيانًا غير عضوى تمامًا، وعدم أخذ المكونات العضوية التى تعيش فيه فى الاعتبار. فبعـــض الأملاح مثلا يتم ادمصاصها على أسطح الكائنات الحية أو مكوناتها من البروتوبلازما. كذلك، فإن الجسيمات الغروية مثل هيدروكسيد الحديديك ممكن ادمصاصها على الدياتومات. بعـــض

العناصر مثل اليود لها أهمية كبيرة على وظائف الأعضاء فى الحيوانات، ولذلك تمتصها من الماء بكميات كبيرة.

وللكائنات البحرية دورٌ هامٌ فى إزالة تلوث المياه، إذا لم يتجاوز هذا التلوث حدًا معينًا، اذ تقوم بعض الكائنات تحت تأثير عملية تعرف بالتنقية الذاتية الطبيعية بتفكيك المخلفات أو الفضلات التى تلقى فى البحار والتى يمكن أن تلحق الكثير من الأذى، إما بالأحياء المائية الأخرى التى تعيش فيها، أو بالمجتمعات البشرية التى تعيش فى جوارها.

أما بالنسبة للغازات المذابة فى ماء البحر (جدول9-4)، فإن تركيزاتها تتناسب بالضرورة مع الضغط الجزئي partial pressure للغازات الموجودة فى الغلاف الجوى، نتيجة تلامس هذا الأخير مع المساحات الشاسعة من سطح الغلاف المائى فى المحيطات. وينتج عن هذا التلامس حالة من الاتزان بين ماء الطبقة السطحية للمحيطات و المكونات الأساسية للغلاف الهوائى من أكسجين و نتروجين و ثانى أكسيد الكربون.

جدول 9-4 تركيزات بعض الغازات المذابة فى ماء البحر

الغاز	التركيز مل/ لتر
O_2	9 – 0
N_2	14 – 8
CO_2	56 – 34
Ar	0.4 – 0.2
H_2S	22 – 0

عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982).

يأتى على رأس هذه الغازات من ناحية الأهمية غاز ثانى أكسيد الكربون رغم قلة كميته بالنسبة للغازات الأخرى، وهو يوجد فى صورمختلفة هى الصورة الحرة CO_3^{2-} وكأيون بيكربونات HCO_3^- وكحمض كربونيك غير متفكك H_2CO_3. ويعمل الغلاف الجوى على تنظيم محتوى ثانى أكسيد الكربون فى ماء البحر السطحى والذى يتأثر بدوره بنشاط

الأحياء البحرية كمًا ونوعًا. وغاز ثانى أكسيد الكربون سهل الذوبان فى الماء (كما نشهده فى عبوات المياه الغازية) مما ترتب عليه أن الكمية المذابة منه فى ماء البحر تصـــل إلـى 62 ضعف الكمية الموجودة فى الهواء. ولهذا يعد المحيط منظم هام لتركيز ثانى أكسيد الكربـــون فى الجو، كما أن تركيزه فى الماء يعد أهم العوامل المؤثرة فى ذوبانية كربونات الكالســيوم. وبينما لا يتغير تركيز النتروجين فى ماء البحر نتيجة عدم دخوله فى أية تفاعلات كيميائيـــة على نطاق مؤثر، فإن الاكسجين يلعب دوراً هامًا فى عمليات الأيض وفـــى تحلـل المـــواد العضوية، وبالتالى فإن تركيزه يختلف من مكان إلى آخر، وبدرجات قد تكون كبـــيرة. مـــن الغازات الأخرى التى توجد أحيانا فى ماء البحر غاز كبريتيد الهيدروجين الذى يـــتركز فـــى بعض أماكن المياه الراكدة فى الأعماق.

تركيب مياه القارات

يقصد بمياه القارات terresterial waters المياه العذبة التى تسقط غالبًـــا مطـــرًا، فتجرى فى الأرض أنهارًا، أو تغوص كمياه باطنية، والتى قد يظهر بعضها كينابيع وعيـــون أو المحتفظ به فى بعض المواد المتميئة، ويعود بعض منها إلى الغلاف الجـــوى فـــى هيئـــة بخار. ورغم أن هذه المياه تعد من ناحية الكمية ضئيلة جدًا إذا قورنت بماء البحـــــــــر، إلا أنها تلعب دوراً هامًا للغاية فى عمليات تجوية وتعرية المناطق السطحية من الأرض.

تُذيب مياه الأنهار الكثير من العناصر عند جريانها على سطح الأرض، ولذلك فإنـــها تحمل إلى المحيطات كمًا من العناصر المذابة التى تختلف فى كميتها من وقت لآخـــر، كمـــا تختلف فى نوعياتها وتركيزاتها من مكان إلى آخر. تقدر كمية مياه الأمطار التى تصل إلـــى الجزء اليابس من سطح الأرض بحوالى 123 تريليون (10^{12}) طـــن، يتصـــرف حوالـــى 27 تريليون طن منها إلى المحيطات والبخار حاملة معها حوالى 2,7 بليون طـــن مـــن المـــواد المذابة. يقدر المتوسط العام لملوحة مياه الأنهار بحوالى 100 جزء فى المليون بمدى يـــتراوح من 13 إلى 1000 جزء فى المليون، وفى حالات نادرة يمتد هذا المدى ليتجاوز 9000 جزء فى المليون.

تعتمد ملوحة مياه الأنهار على طبيعة الصخور التى تجرى عليها المياه أو تتخللها أثناء تصريفها، فإذا كان التصريف السطحى يتم فوق أو من خلال صخور نارية أو متحولة فإن الملوحة تكون عادة أقل من 50 جزء فى المليون، فى حين تسبب الصخور الرسوبية زيادة هذه الملوحة إلى مابين 50 و 200 جزء فى المليون. أما إذا تجاوزت هذا الحد، فإن ذلك يعود غالباً إلى تلوث بنواتج أنشطة بشرية أو إلى التصريف فى أرض شديدة الجفاف حيث تكثر أنواع التربة الملحة.

تختلف ملوحة الأنهار كذلك باختلاف طبيعة وتركيب الصخور التى يتم تصرف المياه من خلالها. كذلك، يتأثر محتوى ونوعية المواد المذابة أيضا بنفس هذا العامل، فنرى الحديد مثلا يتراوح بين أقل من واحد إلى أكثر من 2500 جزء فى المليون، والإسترنشيوم يتراوح مداه بين أقل من واحد وأكثر من 1600 جزء فى المليون، والباريوم بين 3 و150، والمنجنيز بين صفر و180 جزء فى المليون. وقد تمكن بعض العلماء من تقدير متوسطات لتركيز بعض العناصر فى مياه الأنهار نقدمه فى جدول 9-5.

جدول 9-5 تركيزات بعض العناصر الذائبة فى مياه الأنهار ونسبها المئوية إلى باقى العناصر مقارنة بنسبها فى مياه البحر

الأيون	التركيز فى ماء النهر (ج م م)	% فى ماء النهر	% فى ماء البحر
$(HCO_3)^-$	58.5	48.6	0.41
$(SO_4)^{2-}$	11.2	9.3	7.68
Cl^-	7.8	6.5	55.04
$(NO_3)^-$	1.0	0.8	--
Ca^{2+}	15.0	12.5	1.15
Mg^{2+}	4.1	3.4	3.70
Na^+	6.3	5.3	30.60
K^+	2.3	2.0	1.10
Fe^{2+}	0.7	0.6	--
SiO_2	13.1	11.0	--
Sr^2, $H_2BO_3^-$, Br^{--}	--	--	0.31
المجموع	120	100	100

– غير متاح عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982) و ليفنجستون (Livingstone 1993).

يتضح من هذا الجدول أن أكثر الأيونات تركيزًا فى ماء النــــهر هــى البيكربونــات والكالسيوم والسليكا والكبريتات، فى حين ان أكثر الأيونات وفرة فى ماء البحر هى الكلـــور والصوديوم. بعض هذا الاختلاف يمكن تفسيره فى ضوء بعض التفاعلات الكيميائيـــة التـى تحدث فى المحيطات، مثل إزالة أيون البيكربونات بوساطة العمليات البيولوجية، فى حيـن أن زيادة الكلور والبروم فى ماء البحر لايمكن تفسيره بهذه الطريقة.

تشكل المياه الأرضية (الجوفية) ground water جزءًا هامًـا مـن مصـادر الميـاه الطبيعية، ويفوق المخزون منها فى باطن الأرض بصورة عامة المخزون الســطحى للميـاه العذبة. تتميز هذه المياه عن مياه الأنهار بخلوها من الكائنات الحية الدقيقة أو الجراثيم، كمـا أنها لا تحتاج إلى عمليات تنقية كثيرة إذا أريد استخدامها للشــرب أو الأغــراض المنزليـة الأخرى. كما تتميز بأنها ذات درجة حرارة ثابتة تقريبًا وأنها تخلو من المواد العالقــة التـى تسبب تعكيرها أو التى تغير لونها، كما أنها أقل تعرضًا للتلوث بالمخلفات الصناعية أو المواد المشعة أو الحيوية. ورغم هذه الميزات، فإن هناك بعض الخواص السلبية للميـاه الأرضيـة (الجوفية) منها زيادة نسبة المواد أو الأملاح الذائبة، والصعوبة النسبية فى الحصول عليــها، خاصة فى المناطق ذات الترسيب المتوسط أو المنخفض، أو عندما تكون الصخــور تحـت السطحية ضعيفة المسامية والنفاذية. ويلاحظ أن زيادة نسبة الأملاح والمــواد المذابــة تعـد خاصة سلبية فقط إذا استخدم الماء للشرب أو مشاريع الرى، وقد ترتفع فى بعض المنـــاطق نسبة بعض العناصر غيرالسامة ولكن قد يكون لها فوائد صحية، وهنا تســتخدم لأغــراض العلاج الطبى، وتسمى مياهًا معدنية لوجود مركبات اليود والبروم والكــبريت. ترتفــع فــى بعض هذه الأنواع من المياه نسب بعض الأملاح بحيث تصبح مصــدرًا اقتصاديًـا لبعــض العناصر الحيوية مثل البورون والجرمانيوم والإسترونشيوم والمغنسيوم.

تعود المياه الأرضية بصورة عامة فىأصلها إلى المياه السطحية، حيث يتــم تغذيـة الخزانات الطبيعية من مياه التساقط ومياه الأنهار والبحيرات، كما تضيف مياه الرى الزائدة أو المتسربة من القنوات كميات إضافية لتلك الخزانات. كذلك تستطيع مياه البحر أن تدخل تحـت الأرض على امتداد الشواطئ حيث ينحدر التدرج الهيدرولى فى اتجاه اليابسة. وفــى داخـل الأرض تتحرك هذه المياه إلى أسفل نطاق عدم التشبع وتحت تأثير الجاذبية، فى حين تتحـرك المياه فى نطاق التشبع فى الاتجاه الذى يتحدد بفعل الظروف الهيدرولية المحيطة.

اتزان العناصر المذابة فى ماء البحر

كان الاعتقاد السائد، حتى سنوات قريبة، أن مصدر كل الأيونات فى المحيطات (أوسبب ملوحة مياه البحر) هو ما تحمله الأنهار إليها من عناصر مذابة، إلا أن هذا الاعتقاد ثبت خطؤه. فكثير من هذه العناصر، خاصة الأنيونات الشائعة، مثل أنيونات الكلور والكبريتات والبورات والبروم، لا يوجد لها مصادر على القارات تتناسب مع تركيزاتها المرتفعة فى ماء البحر. لهذا، يعتقد بعض العلماء أن هذه العناصر كانت موجودة أصلا بتركيزات كبيرة فى ماء المحيط الأولى، فى حين أرجع آخرون مصدر هذه الأيونات إلى الغازات المنبعثة من البراكين والينابيع الحارة النشطة فى قيعان الكثير من البحار والمحيطات على طول الزمن الجيولوجى. فقد وجد أن الصخور فوق المافية التى يتكون منها الوشاح تحتوى على غازات مثل الكلور والبروم وعناصر أخرى تضاهى نسبها فى ماء البحر بصورة أكبر من نسبها فى ماء الأنهار. ويسود اعتقاد قوى بأن الأيونات المتطايرة، مثل الكلور، أضيفت إلى ماء البحر من الوشاح عبر الممرات والفوهات التى تخرج منها النواتج البركانية، سواء فى مناطق الأعراف المحيطية، أو مناطق النشاط البركانى فى مختلف أنحاء العالم، فى حين أمدت الأنهار ماء البحر بالعناصر الأخرى مثل الصوديوم والمغنسيوم. ويؤكد هذا الرأى تركيب الأجاج الساخن hot brines فى وسط البحر الأحمر، ونوافير المياه الحارة قرب سواحل بيرو، والشواهد الجيوكيميائية التى تؤكد تخلل الماء للصخور التى تسفل أرضية البحار والمحيطات، واستخلاصه لكثير من عناصرها بمساعدة الحرارة العالية، خاصة قرب الأعراف؛ وجميع هذه الصخور مصدرها الوشاح.

يبرز هنا سؤال هام وهو، هل تزيد ملوحة ماء البحر مع الزمن نتيجة الإضافات المستمرة لهذه العناصر من المصادر المذكورة أعلاه؟ تقودنا الإجابة عن هذا السؤال إلى موضوع آخر يتعلق باتزان المواد المذابة فى ماء البحر (روبى 1951 Rubey و هولاند Holland 1972).

من المعتقد أن البحار قد حافظت لفترات طويلة من الزمن على تركيب كيميائى ثابت تقريبا. ويعنى هذا أنه كلما تراكمت كميات من العناصر نتيجة الإضافة فى فترة زمنية محددة يتم تعديل التركيز إلى طبيعته بترسيب هذه العناصر على شكل أملاح تنفصل عن ملء

المحيط. ويعني قبولنا لهذا الاعتقاد أن كل عنصر يضاف إلى ماء البحر يمكث فترة زمنيـــة معينة قبل أن يتم التخلص منه بالترسيب وتسمى هذه الفترة بفترة المكوث residence time . تحسب هذه الفترة بقسمة الكمية الكلية المذابة من العنصر فى مــاء المحيــط علــى الكميــة التقديرية لما يضاف سنويا عن طريق الأنهار. ولما كانت التقديرات، خاصة للقيمة الأخــيرة، صعبة وغير دقيقة فقد احتسبت على أساس نسب العناصر فى القشرة الأرضية.

يعطى جدول 9-6 فترات المكوث لبعض العناصر المختارة، ومنه يتضح أن عنصر الصوديوم يتميز بأطول فترة مكوث من بين العناصر الأخرى، إذ تمتد هذه الفترة إلى عمـــر المحيطات نفسها تقريباً. وتعكس فترة المكوث الطويلة هذه غياب أية تفاعلات للصوديوم فـــى البيئة البحرية، فلا هو يدخل فى المعادن الرسوبية الشائعة، ولا هو يـــزال بأيـــة تفــاعلات بيولوجية. أما عناصر البوتاسيوم والكالسيوم والمغنسيوم، فإن فترات مكوثها تقدر بعشـــرات الملايين من السنين، فى حين نلاحظ أن العناصر منخفضة التركيز لها فترات مكوث قصيرة، رغم أن بعضها كان يتوقع امتداده لفترات أطول نتيجة كمياته الكبيرة المضافة مـــن القشـــرة الأرضية.

جدول 9-6 فترات المكوث لمجموعة مختارة من العناصر

العنصر	فترة المكوث (سنة)	العنصر	فترة المكوث (سنة)
Na	6.8×10^{7}	Mg	1.2×10^{7}
Ca	1×10^{6}	K	7×10^{6}
Mn	1×10^{4}	Zn	2×10^{4}
Fe	2×10^{2}	Sr	4×10^{6}
Cs	6×10^{5}	Hg	8×10^{4}

عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982).

يلاحظ من جدول 9-6 أن بعض العناصر مثل البوتاسيوم له فترة مكوث طويلـــة، ورغم ذلك فتركيزاته قليلة جدًا فى ماء البحر إذا قورن بتركيز الصوديوم. وينهج نفس المنهج باقى العناصر القلوية مثل الروبيديوم والسيزيوم، مما يؤكد وجود عوامل أخرى تتحكم فـــى فترات المكوث. من هذه العوامل:

• جهد التأين الذى سبق شرحه فى فصل جيوكيمياء الصخور الرسوبية والـــذى يحـدد موقع العنصر من الترسيب، فجميع العناصر القلوية لها جهد تأين منخفض، الأمر الذى يعنـى فترة مكوث طويلة لها فى الماء.

• خاصة الادمصاص الشديدة التى تتميز بها المعادن الطينية أحد نواتج التجوية، فتعـود إزالة العناصر القلوية ماعدا الصوديوم إلى هذه الخاصة. كذلك الألومنيوم، فإن له فترة مكوث قصيرة بسبب سرعة إزالته لدخوله فى تركيب المعادن الطينية المترسبة.

• خاصة التأكسد والاختزال، إذ يعود السبب فى قصر فترة مكوث المنجنيز، مثلا إلـى سرعة تأكسده، إلى التكافؤ الرباعى فى ماء البحر ثم ترسبه بالتالى على شكل عقـد nodules من ثانى أكسيد المنجنيز تغطى مساحات شاسعة من قيعان المحيطات ممـا يفسـر انخفـاض تركيزه في الماء، رغم كمياته الكبيرة المضافة.

• نشاط الكائنات البحرية الحية التى تتغذى على بعض العنـاصر الذائبـة فـى المـاء والاستفادة منها فى بناء هياكلها. فيعد السليكون مثلا مـن العنـاصر ذات فـترات المكـوث القصيرة رغم كمياته الكبيرة المضـافة وتتم إزالته بوساطة نشاط الكائنات الحية فـى مـاء المحيط. كما تزال كميات كبيرة من الكالسيوم نتيجة استخلاصه بوساطة الكثير مـن الأحيـاء البحرية (لكن يظل الإسترنشيوم مُدداً تصل إلى أربعة أمثال مايمكثه الكالسيوم). كمـا تتحكـم العمليات البيولوجية أيضا فى تركيز عناصر هامة مثل النحاس والحديد والفاناديوم والفوسـفور فى الكائنات الحية حيث تدخل فى مكونات هذه الكائنات، خاصة الحديد وبدرجة أقل النحـاس، والذى يعد كل منهما مكوناً رئيسًا فى دم كثير من الأحياء البحرية، كما يدخل الفوسفور بجانب الكالسيوم فى تكوين هياكلها العظمية.

تكتسب فترات المكوث أهمية كبيرة فى حل أحد المشاكل البيئية الخطيرة المترتبـة على تساقط أو تسرب عدد كبير من نواتج الانفجارات النووية أو نفايـات المفـاعلات مـن النظائر المشعة ذات أعمار النصف الطويلة، والتى تسبب بالتالى خطورة كبيرة على البيئـة البحرية، ومافيها من حياة، والتى تمتد بالتالى إلى الإنسان. فمثلا، يُعد النظيران ^{90}Sr و ^{137}Cs من النواتج الشائعة للانفجارات النووية، وفترات مكوثهما فى ماء البحر تُعد طويلة جـدًا إذا

ما قورنت بعمر النصف لأى منهما. وتكمن خطورة هذه النظائر فى وصولها إلى مياه البحار والمحيطات وبقائها ذائبة فى الماء لفترات طويلة وبالتالى تكون متاحة للأحياء المائية.

ومن المشاكل التى يهتم بها علماء البيئة مايصل إلى المحيطات من مواد سامة نتيجة المخلفات الصناعية. ومن العجيب أنه رغم الاعتقاد بأن كميات كبيرة جدًا من هذه العناصر يحتمل أن تكون قد وصلت إلى المحيط خلال الزمن الجيولوجى بحيث تشكل خطـــرًا بيئيًـا حقيقيًا، إلا أن تركيزها، وبعضها شديد الخطورة مثل الزرنيخ (As) والسلنيوم (Se)، صغـير إلى الحد الذى لا يشكل أية خطورة حقيقية فى المدى المنظور. وقد قام العـــالم الأمريكـى كراوسكوف Krauskopf عام 1956 بعمل دراسة مستفيضة على العوامل التى تتحكم فـــى تركيز مجموعة كبيرة من العناصر ذات الأهمية البيئية أو الاقتصادية فى ماء البحـــر (فـى Krauskopf 1979). فى هذه الدراسة اتبع كراوسكوف تفصيليا أربع عمليات محتملة تتحكـم فى تركيز هذه العناصر فى ماء البحر وهى:

1- ترسب بعض هذه العناصر فى مركبات عديمة الذوبان مع أيونات شائعة الوجود فـى ماء البحر.
2- ترسب البعض الآخر بأيون الكبريتيد فى مناطق محدودة ذات جهد تأكسد منخفض.
3- ادمصاصا بمواد مثل كبريتيد الحديدوز وأكاسيد الحديديـك المائيـة وثـانى أكسـيد المنجنيز المائى والطين.
4- الإزالة بفعل عمليات الأيض للأحياء المائية.

وقد أظهر كراوسكوف بالتجربة والحساب أن ماء البحر يحوى كميات ضئيلة جـدًا من هذه العناصر بعيدة بدرجة كبيرة عن حد التشبع وبالتالى استبعد العامل الأول.

كذلك، فعلى الرغم من إمكانية ترسيب كبريتيدات لبعض هذه العناصر، فـإن هـذا العامل لا يمكن اعتباره عاملاً رئيسيًا لأن تركيزات هذه العناصر ليس لها علاقـة بذوبانيـة الكبريتيد. وبينما يمكن للادمصاص أن يكون عاملاً هامًا فى إزالة معظم هذه العناصر، فإنـه مستبعد بالنسبة لبعضها مثل الكروم والفاناديوم والنيكل والكوبلت. ويعتقـد كراوسـكوف أن إزالة الكروم بالاختزال المحدود الموقع والترسب كهيدروكسيدات، وإزالة البعض بعمليـات بيولجية يمكن أن يعطى تفسيرًا معقولاً لمدى التركيزات الموجودة حاليًا فى ماء البحـر، أى

إن عمليات الادمصاص المتبوعة بعمليات الإزالة البيولوجية يمكن أن تقدم تفسيرًا لتوزيع الفلزات النادرة والنزرة فى الصخور الرسوبية البحرية.

ومن المعلوم أن عدداً من الأيونات الموجودة فى ماء الأنهار تترسب كمركبات عديمة الذوبان بمجرد اختلاطها بماء البحر بسبب الاختلاف فى البيئة الكيماوية. وهناك كثير من المواد التى تزال من الماء بسبب تفاعلات معقدة بين أيوناتها المذابة وبعض المواد الصلبة التى يمكن أن تكون جزيئات عالقة أو رواسب فى الأعماق. كما تلعب المواد العضوية، إذا أصبحت مكوناً دائمًا فى بيئة مائية معينة، دوراً هامًا فى تنظيم تركيز العناصر فى تلك المياه.

مكونات ماء الشرب وخصائصه

مع زيادة الكثافة السكانية فى كثير من بلاد العالم ومع تزايد الأنشطة الإنسانية فىمجالات التصنيع وإنتاج واستخدام الكيماويات الزراعية والصناعية، تسرب كثير من المواد الكيماوية الضارة إلى مصادر المياه العذبة التى يعيش عليها الإنسان. وإرتفعت أصوات كثيرة تطالب بتقنين مواصفات المياه التى يشترك الناس فى استخدامها، خاصة فى المدن الكبيرة. ويبين جدول 9–7 المواصفات والمعايير الكيماوية الواجب توافرها فى المياه الصالحة للشرب كما وردت فى معظم المعايير العالمية (البرنامج البيئى للأمم المتحدة 1992).

جدول 9–7 الحدود القصوى لتركيزات المواد المسموح بوجودها فى ماء الشرب

المواد	مجم / لتر	المواد	مجم / لتر
Pb	0.05	Fe	0.02
As	0.05	Mn	0.05
Cd	0.005	Cu	3.00
Se	0.01	Zn	5.00
Hg	0.001	Ca	200.00
F	1.50	Mg	50.00
$(NO_3)^-$	50.00	Cl	200.00
$(SO_4)^{2-}$	250.00	P_2O_5	5.00

(صادرة عن: البرنامج البيئى للأمم المتحدة عام 1992، فى: المنهراوى وحافظ 1997).

فبالنسبة للمواد السامة يجب أن تكون المياه خالية منها تماما، وإن وجدت فلا يجوز شرب الماء إذا تجاوز التركيز القيم الموضحة فى الجدول. و تعد معظم العناصر الموجـــودة فى العمود الأيمن من جدول 9–7 سامة، وزيادتها فى ماء الشرب لها مخاطر كبـــيرة علـــى صحة من يشربها من الإنسان أو الحيوان، أما العناصر التى فى العمود الأيسر فلـــها تـــأثير صحى مفيد ووجودها بالنسب المذكورة يعد ذا فائدة لصحة الإنسان والحيوان. وهناك بعـض المواد التى قد توجد فى مصادر المياه المختلفة بشكل غير ثابت ومن الصعب وضع حد لـــها، وتعد زيادة نسبتها عن النسب السائدة على النطاق الإقليمى دليلا على التلوث، وهـــذه المـــواد هى: الأمونيا الزلالية والنتريت والنترات والنتروجين الكلى والأكسجين المســـتهلك كيميائيـــا والأكسجين الحيوى الممتص والكلوريد والفوسفات. هناك بالطبع معايير أخرى للميـــاه منـــها الفيزيقى والبكتريولوجى والبيولوجى ونسب الجسيمات المشعة للألفا أو البيتا.

تقويم التحاليل الكيميائية للماء

من المؤسف أن معظم التحاليل الكيميائية للماء ليست بالدقة أو الصحاحية التى يجب أن تكون عليها، وذلك بسبب تداخل عدة مصادر للخطأ. أول هذه المصادر يأتى من طريقـــة أخذ العينة sampling ويعتمد الخطأ على:

1. مدى تمثيل العينة المختارة لكتلة الماء موضع الدراسة، خاصة إذا أخذنا فى الاعتبار عدم تجانس كتل الماء، وتغير تركيبها من وقت لآخر وبسرعة كبيرة.

2. السرعة التى يتم بها تحليل العينات المجمعة، فكثير من عينات الماء يتـــم تحليلـــه فـــى المعامل بعد فترة طويلة من جمعها، وكلما طالت هذه الفترة زاد احتمال الحصول علـــى نتائج خاطئة.

3. التركيب الكلى لعينة الماء، وهذا عامل هام، فقد وجد أن قيمة الخطأ المقدرة فى تحليـــل عنصر ما تعتمد على تركيزه. فكلما قل تركيز العنصر زادت نسبة الخطـــأ المحتمـــل. وتقدر بعض المعامل المتخصصة فى تحليل المياه أن التركـــيزات التـــى تقـــل عـــن 1

مليجرام/ لتر تعطى نتائج بها خطأ محتمل ±10% من القيمة المحددة فى أحسن الأحوال، أما إذا زاد التركيز عن ذلك، فإن الخطأ المحتمل يقل إلى ما بين ±2% وما دون الـ ±10% من القيمة الحقيقية.

تنقسم المواد المذابة فى الماء إلى قسمين رئيسين (كيتانو Kitano 1975):

- مواد غير عضوية.
- مواد عضوية.

توجد المواد غير العضوية على هيئة كاتيونات و أنيونات و أيونات مركبة وكجزيئات غير مفككة. بالإضافة إلى ذلك فهى توجد أيضاعلى شكل غرويات colloids أو مواد عالقة، وأحيانا توجد الأيونات ممتزة adsorbed على هذه المواد العالقة. وأول ما يجب أن نقرره عند تحليل الماء هو هل نجرى عملية ترشيح للمواد العالقة أم لا؟ إذ إن معرفة تركيب المواد العالقة يعد هاما فى بعض أنواع التحاليل. وإذا قررنا التحليل بعد الترشيح فيجب تحديد نوع وحجم مسام ورق الترشيح المستخدم، ذلك أن ورق الترشيح ذا المسامية 45,. ميكروميتر، وهو النوع الشائع فى الاستخدام، يسمح لجزء كبير من المواد الغروية بالمرور خلاله، وبالتالى فإن التحاليل الناتجة سوف تعكس جزئيا تركيب هذه الغرويات.

تشمل المواد العضوية بالإضافة إلى المركبات العضوية جزءًا كبيرًا من العناصر الفلزية التى توجد على هيئة مركبات فلز ــ عضوية metalo-organic complexes . وفى حالة الشك فى وجود تلوث عضوى، يتم تحليل المكونات العضوية فى الماء ورصدها ضمن التحليل الكيميائي للماء. وعلى وجه العموم، فإن كمية المادة العضوية المذابة فى معظم أنواع المياه تعد ضئيلة، وتعتمد نسبتها إلى حد كبير على طبيعة البيئة المحيطة، شأنها فى ذلك شأن العناصر غير العضوية والتى تتأثر إلى حد كبير بكمية ونوعية المواد العالقة. وفيما يلى من تقييم، فإننا سنفترض أن الماء قد جرى ترشيحه، وبالتالى فإن معظم المواد العالقة سواء عضوية أو غير عضوية قد تم التخلص منها.

من خواص المياه التى تقاس أو تحدد عادة فى التحاليل الكيميائية، رغم كونها خاصة فيزيقية، خاصة اللون. ويرجع لون الماء الطبيعى أساسًا إلى محتواه من المواد

العضوية التى توجد دائما فى الحالة الذائبة، أو كعالق رغوى أو كشوائب معلقة كبيرة الحجم، وهناك مقياس رقمى معيارى لتوضيح شدة لون الماء المعطى، وهو يتوقف على ما إذا كـــان قد سبق ترشيحه أم لا. كما أن هناك مصطلحًا آخر وهو العكارة، والتى تشـــير إلـــى مـــدى الانخفاض فى شفافية الماء بسبب وجود مواد معينة عالقة به، والتى تسبب تشـــتيت الضـــوء وامتصاصه. وكما هو الحال فى اللون، فإن عكارة الماء يمكن أن يعبر عنها بمقياس رقمـــى معيارى.

من المعاملات الهامة فى تركيب الماء والمترتبة مباشرة على محتواه مـــن المـــواد العضوية ما يُعرف باسم الاحتياج البيولوجـــى للأكســـجين biological oxygen demand ويرمز له بالرمز BOD . فمن المعروف، أن الحياة العضوية تنتج الأكسجين فى الماء نتيجـــة عمليات التمثيل الضوئى، وفى المقابل يستهلك تنفس الكائنات الحية وتحلل المواد العضويـــة بعضًا من هذا الأكسجين. أما بالنسبة للماء الملامس للهواء، فإن محتـــواه مـــن الأكســـجين يتوقف على مدى التبادل الذى يتم مع الهواء، وتتحدد كمية الأكسجين فى أى نوع من الميـــاه بالفارق بين ما ينتج وما يُستهلك من الأكسجين الحيوى. وتتحدد قيمة BOD فى الماء بإضافة ماء أكسجين oxygenated water للعينة، ثم قياس وزن الأكسجين المستـــهلك (فـــى أكســـدة المواد العضوية) لوحدة حجمية من العينة. ويلاحظ أنه ليس من الضرورى أن تتفـــاعل كـــل المادة العضوية الموجودة بالعينة مع الأكسجين. وعليه، فإن محتوى العينـــة مـــن الكربـــون العضوى الكلى total organic carbon غالباً ما يتحدد بقياس كمية ثانى أكسيد الكربون الـــتى تنتج عندما يحرق الراسب المتخلف residue الجاف عن عينة من الماء. وهناك طريقة أخرى لتقدير كمية المادة العضوية القابلة للتأكسد الموجودة فى عينة ماء، وذلك بالأكسدة الكيميائيـــة الرطبة للعينة باستخدام عامل مؤكسد قوى. ويعبر عن الكمية المستخدمة مـــن هـــذا العـــامل المؤكسد بمكافىء الأكسجين. ويطلق على الرقم الناتج الحاجة الكيميائية للأكسجين chemical oxygen demand و يرمز له بالرمز COD. تتم عادة قياســـات BOD وCOD والكربـــون العضوى الكلى لتحديد مدى التلوث العضوى الذى يسببه الإنسان للمـــاء الطبيعـــى. ويعتمـــد احتياج الأكسجين فى الماء الملوث وفى ماء المجارى على محتواها من المـــواد العضويـــة، وعلى أى عامل اختزال غير عضوى يمكن أن يتفاعل مع الأكسجين المذاب. تعد المعلومـــات

المعروفة عن مواد عضوية محددة فى المياه الملوثة قليلة باستثناء المعلومات المتاحة عن المبيدات الحشرية والمنظفات الكيميائية التى تتسرب إليها.

سبق أن تعرضنا باختصار إلى مكون هام، جرت العادة بتحديده فى الماء وهو كمية المواد الصلبة الكلية المذابة total dissolved solids (TDS) وهذه يمكن تحديدها بعدة طرق:

- وزن الراسب المتخلف الجاف dry residue الناتج من تبخير جزء معين من عينة المياه (وهو ما يشير المصطلح إليه).

- قياس درجة التوصيل النوعى specific conductance للعينة، حيث تعتمد درجة نقل أو توصيل التيار الكهربى فى عينة الماء على كمية الأيونات المشحونة فى المحلول. لهذا، فإن درجة التوصيل النوعى هى وسيلة لقياس تركيز الأيونات أكثر منها تعبيرًا عن وزن المواد الصلبة الكلية الذائبة.

وعموما، فإن الفارق فى القيمتين بين الطريقتين يكون عادة محدودًا. وقد لوحظ أنه فى المحاليل البسيطة، مثل مياه معظم الأنهار، توجد علاقة مباشرة بين درجة التوصيل النوعى وكمية المواد الصلبة الكلية الذائبة المحددة بالتبخير. أما بالنسبة للمحاليل المعقدة التركيب، مثل مياه البحر، فإن هذه العلاقة لا تستمر. وهناك طريقة أخرى لتقدير كمية المواد الصلبة الكلية المذابة، وذلك بجمع القيم المحددة للكاتيونات والأنيونات بطرق التحليل الكيميائى المعتادة. ومن الناحية النظرية، فإن الكمية المحددة بهذه الطريقة لابد وأن تتفق مع الكمية المحددة بالتبخير، ولكن الواقع يشير إلى الحصول على نتائج مختلفة. ترجع أهمية تحديد قيمة المادة الصلبة المذابة إلى أنها توضح البيئة القديمة والحالية للمياه، حيث تعطى التجوية الشديدة للمعادن والصخور القابلة للذوبان فى منطقة ما قيما مرتفعة لهذه المواد. كذلك تميل المياه الموجودة فى مناخ جاف إلى ارتفاع محتواها من المواد الصلبة المذابة، نتيجة قلة التخفيف بماء المطر وارتفاع أكثر نتيجة زيادة معدل البخر. وعندما تزداد نسبة هذه المواد، فإنه يفضل قياس كثافة عينة الماء، خاصة أن قيمة الكثافة تساعد إذا ما رغبنا فى تحويل القيم التحليلية من "وزن لحجم معين" إلى أجزاء من المليون.

ومن القيم التى تتضمن أحيانا فى التحاليل الكيميائية للماء ما يسمى بالقلوية alkalinity، وهى كمية تتحدد من القيم المعطاة فى تحليل الماء لأيونات الكربونات والبيكربونات. تدل القلوية كيميائيًا على قدرة محلول ما على معادلة الأحماض (بالتفاعل مع أيونات الهيدروجين). وعليه، فإن أى أيون موجود فى المحلول ويمكنه التفاعل مع أى حمض يضاف للماء يعد جزءاً من القلوية الكلية. وبالنسبة للمياه الطبيعية، فإن أهم أيونات القلوية هى أيونات الكربونات والبيكربونات، ولذلك تُحدد القلوية عادة من مجموع تركيز هذين الأيونين. وعادة ما يتم القياس الفعلى للقلوية عن طريق معايرة titration عينة الماء، وقد يتسبب فى هذه الحالة، وجود بعض الأيونات فى رفع القيمة الكلية للقلوية. وعليه، فإنه بالنسبة لبعض أنواع المياه تكون القيم المقدرة من مجموع أيونات الكربونات والبيكربونات غير صحيحة.

وهناك مصطلح آخر كثيرًا ما يذكر فى تحاليل المياه وله علاقة غامضة بالقلوية وهو مصطلح "عسر الماء" water hardness، وهو لفظ قديم يعنى للعامة سلوك الماء عند غليانه أو إضافة الصابون إليه. فبعض العناصر مثل الكالسيوم والمغنسيوم الموجودة فى الماء العسر hard water تتفاعل مع الصابون لتكوين مركبات غير ذوابة تعمل على إيقاف وظيفته التنظيفية (يستنفد). كذلك فإن غلى الماء العسر فى الغلايات مثلاً ينتج عنه ترسب طبقة من كربونات الكالسيوم والمغنسيوم وكبريتات الكالسيوم وأملاح أخرى كانت ذائبة فى الماء. وعليه، يمكن تعريف العسر بأنه إشارة إلى الأثر الكلى لعدد كبير من المكونات الذائبة فى الماء. تتلخص الخطوات العادية لتقدير عسر الماء فى إضافة القيم المحددة لأيونى الكالسيوم والمغنسيوم فى التحليل الكيميائى، ثم ضرب الناتج فى 50 (نصف الوزن الذرى لكربونات الكالسيوم)، ثم ترصد القيمة الناتجة "عسر فى شكل كربونات الكالسيوم hardness as $CaCO_3$" فى وحدات مليجرام/ لتر. فإذا زادت قيمة العسر عن قيمة القلوية فإن القيمة الزائدة ترصد فى شكل "عسر غير كربوناتى non-carbonate hardness". وليس لقيم العسر المعطاة فى التحاليل الكيميائية أهمية جيوكيميائية تذكر، ولكنها قيمة توضح على الأقل سلوك الماء عند استخدامه فى الأغراض العادية.

والحموضة acidity قيمة أخرى تذكر فى تحاليل المياه بأنها تعبير عن قدرة الماء على التفاعل مع أيونات الهيدروكسيل. وهناك عدد من الأيونات يمكن أن تسبب الحموضة

مثل الـ $H^+, Fe^{2+}, (HSO)_4^-$ وليس لقيمة الحموضة أية أهمية جيوكيميائية ولكنها ترصد فى كثير من تحاليل المياه. وتقدر أحيانا بأنها كمية كربونات الكالسيوم اللازمة لمعادلة حجم معين من عينة الماء.

المـــــاء والبيئة

رغم الزيادة المطردة فى احتياج الإنسان للمياه العذبة، حتى أنه اضطر فى أمــاكن كثيرة من العالم إلى إزالة ملوحة (إعذاب) مياه البحر لمقابلة احتياجاته، فإنه لم يــهتم كثــيراً بالمحافظة على نظافة تلك المياه سواء العذبة أو الملحة، وأخذ يعرّض الوسط المـــائى كلــه لشتى أنواع الملوثات الناتجة من زيادة الكثافة المسكانية وتنوع الأنشطة الصناعية والزراعيــة. كان من نتاج هذا الإهمال، أن ظهرت أعراض التدهور فى معظم مستودعات المياه فى العالم بسبب فقدان القدرة على التخلص من الملوثات.

يمكن تحديد المشاكل البيئية المتعلقة بالماء إلى مشكلتين رئيستين غير منفصلتين، بل قد تترتب إحداهما على الأخرى باختلاف الموقع والزمان، وهما مشكلة تلوث المياه ومشــكلة نضوب الموارد المائية اللازمة لحياة البشر. ونظراً لأن الماء هو أثمن الموارد التى أنعــم الله بها على البشرية جمعاء، لذلك يفترض أن يحظى الماء باهتمام الإنســـان وتقديــره، فيســعى للحفاظ على الخزانات المائية الطبيعية ويصون نقاءها. إلا أن شــعوبًا كثــيرة فــى أصقــاع الأرض قد أبدت ضروبًا من الإهمال وقصر النظر، مما عرضها لأخطار جسيمة قد تتســبب فى فنائها.

يمكن تعريف تلوث الماء بوجود مواد غريبة عن تركيبه العـــادى بكميــات تعــوق استخدامه للأغراض المختلفة كالشرب، والرى، والتبريد، أو فقدان صلاحيته لمعايشة الكائنات الحية التى اعتادت الحياة فيه مثل الأسماك وكل أنواع الحياة البحرية. وتنقسم أنواع التلــوث المائى إلى قسمين رئيسين (مونتجمرى Montgomery 1995):

1- تلوث ناتج عن الأنشطة الصناعية المختلفة والتخلص من نواتجه ومنتجاته، بعد فــترة قد تطول أو تقصر من حدوثه. وطبيعة هذا التلوث كيميائية بالدرجة الأولى، إذ تتكون هــذه المخلفات من مواد فلزية، وأملاح، وأحماض، بالإضافة إلى مواد كيميائية يستخدمها الإنســان

ولكنها ضارة، مثل الأسمدة والمبيدات. وتعد الملوثات الكيميائية أخطـر أنـواع التلـوث، إذ يشكل كثير من الفلزات وأملاحها له خطورة بالغة على صحة الإنسان، فبعضها سـام مثـل الرصاص والزئبق والكادميوم، ويتسبب وجودها، حتى بكميات ضئيلة، فى إلحاق أمـراض خطيرة به. كما أن هناك مواد مثل الورق والزجاج وبعض اللدائن قد لا تسبب أخطارا، ولكن كونها مواد قابلة للتحلل يجعل كثرتها تسبب أخطارا محتملة، شأنها فى ذلك شـأن العنـاصر غير السامة، مثل الكالسيوم والمغنسيوم والصوديوم والحديد والنحاس، التـى تمثـل أيضـا خطورة علىالصحة إذا تجاوزت تركيزاتها حدا معينا. وهناك من العناصر مايسـبب تسـمم النباتات أو ظهور نباتات مائية ضارة. تنتقل معظم هذه المخلفات إلى المجـارى المائيـة أو البحيرات بوساطة المياه السطحية التى تلامسها أو أنابيب الصرف. ولقـد أصبحـت قضيـة التخلص من النفايات الصناعية السامة مشكلة بالغة الخطورة بعد أن لجأت بعض المؤسسـات إلى التخلص من مخلفات الصناعة الخطرة بتخزينها فى حاويات معدنية وإلقائها فى البحار أو الأنهار العميقة. تمثل هذه الحاويات فى حقيقتها قنابل موقوته تنفجر عندما تتآكل بفعل الصدأ. ومن أمثلة هذه الكوارث ما تعرضت له منطقة لف كنال Love Canal فى ولاية نيويـورك بالولايات المتحدة الأمريكية، وهى مؤشر لخطر داهم يهدد البشرية إذا لم تتصدى له بحـزم وموضوعية.

2- **تلوث عضوى ناتج عن المخلفات البشرية والحيوانية** إضافة إلـى مـا يتخلـف عـن المحاصيل الزراعية من مكونات ليفية قد تصل إلى نصف المحصول، وينتـج أيضـا عـن مخلفات الإنسان والحيوان من البكتيريا الضارة أو الفيروسات أو الطفيليات وهى المعروفـة بالمتعضيات المجهرية الممرضة pathogenic microorganisms والمسببة للكوليرا والتيفويد والدوسنتاريا، وذلك من خلال اختلاط مكونات الصرف الصحى بمصادر مياه الشرب الجارية (الأنهار) أو خزانات المياه الجوفية. وعلى الرغم من أن بعض هذه المخلفات العضوية قـابل للتحلل بيولوجيا biodegradable إلى عناصرها الأساسية، فإنها تطرح مشكلات جسيمة فـى بعض البلاد، إذ قد يؤدى التحلل العضوى المفرط إلى إستنفاد الأكسجين المـذاب فـى مياه البحيرات والأنهار التى تستقبل هذه المخلفات.

هناك أنواع أخرى من التلوث تتفاوت فى خطورتها، فمنها ما هو شديد الخطورة ولكنه محدود الحدوث، مثل التلوث الإشعاعى الناتج عن تسرب بعض نفايات المستشفيات ومراكز البحوث والمصانع التى تحتوى على عناصر مشعة ما زالت تصدر جسيمات من الألفا أو البيتا، ويمكن لبعض هذه العناصر أن يتسرب إلى جسم الإنسان عن طريق مياه الشرب الملوثة وخلافه. تتسبب مثل هذه العناصر، إذا استقرت فى جسم الإنسان، فى إحداث تدمير لكثير من أجهزته الحيوية أو تعطيلها. وهناك أيضا التلوث الفيزيقى مثل تلوث الماء بمواد عضوية وغير عضوية تظل عالقة وتؤدى إلى تغير لونه أو طعمه أو رائحته. ومن أمثلته أيضًا التلوث الناتج عن الارتفاع الموضعى فى درجة حرارة الماء بجوار محطات توليد الكهرباء النووية والنمطية والمصانع نتيجة صب مياه التبريد فى تلك المواضع. ويؤدى ارتفاع درجة الحرارة إلى نقص كمية الأكسجين المذاب فى الماء مما يؤدى إلى الإضرار بالأحياء المائية.

تنتقل الملوثات إلى المياه بعدة طرق، منها ما هو مباشر يمكن تحديد مواضعه ومحاولة التحكم فيه، ومنها ما هو غير مباشر، مثل التلوث عن طريق الجو بسبب الترسيب الحمضى (الأمطار الحمضية)، إذ يسبب هطول مثل هذه الأمطار غسل كثير من الأيونات الموجبة، وارتفاع تركيزها فى بعض البحيرات والأنهار إلى درجة تهدد الحياة المائية من البقاء على قيد الحياة. ومن وسائل النقل غير المباشر للملوثات تحول جزء من أسمدة الأمونيا فى المناطق الزراعية بفعل ميكروبات التربة إلى نترات قابلة للانحلال فى أوساط التربة. وحيث إن النترات تتميز بحركية عالية، فإنها قد أصبحت إحدى الملوثات الرئيسة للمياه الجوفية.

ورغم أن درجة تلوث أية نوعية من المياه تعتمد أساسًا على كمية الملوثات المطروحة، فإن هناك عوامل لا تقل أهمية، منها إجراءات إزالة التلوث، وحضارية الشعوب ووعيها. وقد صاغ العالم السويسرى فرنر ستوم Werner Stome قاعدة مفادها: أن حمولة التلوث فى حوض أى نهر من الأنهار تتوقف على عدد السكان فى الحوض، ونصيب الفرد من الناتج القومى الإجمالى، وفعالية إجراءات إزالة التلوث، ومقدار تصريف النهر. ومع ذلك، وبالرغم من ارتفاع نصيب الفرد من الدخل القومى فى كثير من دول العالم (المتقدم)،

وقلة عدد السكان، وتقدم تقنيات إزالة التلوث، فإن معظم أنهار هذه الدول ملوثـــة بالمخلفـــات التقليدية والصناعية، مما يدعونا إلى التأكيد على القيم، والتعاليم الإسلامية، والإنسانية التـــى تحترم طهارة الماء، وتمنع تلويثه أو إيذاء الآخرين.



مراجع الباب التاسع

المنهراوى، سمير و حافظ، عزة، 1997 المياه العذبـــة. القـــاهرة: الـــدار العربيـــة للنشـــر والتوزيع.

Elben R. A. and W. R. Elben (1994) *The Encyclopedia of the Environment*. Ney York: Houghton Mifflin Company, 980 p.

Fairbridge R. W. (ed.) (1972a) *The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1321 p.

Fairbridge R. W. (ed.) (1972b) *The Encyclopedia of Oceanography*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1056 p.

Holland H. D. (1972) The geologic history of sea water - an attempt to solve the problem. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, pp. 637-652.

Kitano, Y. (1975) *Geochemistry of Water*. Pennsylvania: Dowden Hutchinson.

Krauskopf K. B. (1979) *Introduction to Geochemistry* (2nd ed.). International student edition, Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, LTD. 617 p.

Livingstone D. A. (1963) Chemical Composition of Rivers and Lakes. *U.S. Geological Survey Prof. Paper*, 440G.

Mason B. and C. B. Moore (1982) *Principles of geochemistry*, (4th ed.), New York: John Wiley & Sons, 344 p.

Montgomery C. W. (1995) *Environmental Geology*, (4th ed.), Boston: Wm. C. Brown Publishers, 496 p.

Rubey W. W. (1951) Geologic history of seawater: an attempt to state the problem. *Geol. Soc. America Bull.*, 62, pp. 1111 - 1147.

Schmidt, V. A. (1986) *Planet Earth and the New Geoscience*, Dubuque, Iowa: Kendall/Hunt, 554 p.

United Nations Environmental Program (1992) The International Conference on Water and the Environment, Dublin.

الباب العاشر

كيمياء الغلاف الجوى

- ♦ الغلاف الجوى
- ♦ نشأة الغلاف الجوى
- ♦ مصادر مكونات الغلاف الجوى
- ♦ العمليات المبددة للغلاف الجوى
- ♦ تلوث الغلاف الجوى

*الملوثات الهوائية *مصادر تلوث الهواء *الآثار السلبية لتلوث الهواء

الغلاف الجوى

يعرف الغلاف الجوى atmosphere للأرض بأنه طبقة الهواء أو الغازات التى تحيط بالكرة الأرضية، والتى لها أهمية كبرى فى تهيئة الحياة على سطحها. ولولاه لتعرضت الأرض للهيب الأشعة فوق البنفسجية المنطلقة إليها من الشمس، التى يمكن لها إذا وصلت إلى سطحها بكميات كبيرة أن تحرق كل ما عليها من أخضر ويابس، وأن تسبب الكثير من المعاناة والتدمير لمن يعيش فوقها من بشر وكائنات حية. كما يلعب الغلاف الجوى دوراً كبيراً فى العمليات الجيولوجية التى تحدث على سطح الأرض من تعرية وتجوية وتحور كما يسهم بشكل مباشر فى أكسدة كثير من العناصر والمعادن مما يسهل فى عمليات تركيز كثير من الخامات. وللغلاف الجوى أهمية خاصة فى الدورة الجيوكيميائية لكثير من العناصر التى تشمل الكبريت والكربون والهالوجينات المشتقة من رذاذ البحر، أو العمليات الكيميائية الحيوية. ويتم توزيع هذه المواد نتيجة التغيرات والاضطرابات الجوية.

يمكن تمييز الغلاف الجوى إلى عدة نطاقات أو أغلفة تختلف مسمياتها طبقا لأسس التسمية والدور الذى تلعبه فى حماية الحياة على سطح الأرض (Mason & Moore 1982). تقوم تيارات الحمل بتقليب الهواء، وبالتالى تجانسه التركيبى فى الجزء السفلى من الغلاف الجوى الذى يعلو سطح الأرض وحتى ارتفاع حوالى 60 كيلومترا. أما بعد هذا الارتفاع فيبدأ حدوث افتراق للجزيئات طبقا لأوزانها الجزيئية نتيجة تأثير الجاذبية وعدم فعالية عمليات التقليب. لهذا يطلق على النطاق السفلى من الغلاف الجوى الغلاف المتجانس homosphere وهو النطاق الذى يحظى باهتمام الجيوكيميائيين لما يحدث بينه وبين الأغلفة الصخرية أو المائية أو البيولوجية من تفاعلات جيوكيميائية. أما النطاق الذى يعلو الغلاف المتجانس فيطلق عليه الغلاف غير المتجانس heterosphere، ويحظى عادة باهتمام أكبر من الجيوفيزيقيين، ويفصل الغلافين ما يسمى بحد التجانس homopause.

هناك تسمية أخرى تعتمد على التغير فى درجات الحرارة داخل الغلاف الجوى، وانعكاسات هذه التغيرات على تركيب أو طبيعة الهواء فى طبقاته السفلى، وطبقا لشميدت

(Schmidt 1986) ينقسم الغلاف الجوى على هذا الأساس إلى النطاقـــــــات التالية (شكل 10-1):

ارتفاع كم	التغير فى درجة الحرارة	أساس التسمية للغلاف الجوى: التغير الحرارى	أساس التسمية للغلاف الجوى: تجانس التركيب الكيميائى
900	+100 ... -100م°		
800			
700			
600		الغلاف الساخن	
500		Thermosphere	غلاف غير متجانس
400			Heterosphere
300			
200			
100			حد التجانس
90		الغلاف الأوسط	Homopause
80		Mesosphere	
70		stratopause	
60			
50		الغلاف الطبقى	غلاف متجانس
40		Ozone layer (طبقة الأوزون)	Homosphere
30		Stratosphere	
20		tropopause	
10		الغلاف السفلى Troposphere	

شكل 10-1 مخطط تقريبى لطبقات الغلاف الجوى ومسمياتها والتغير الحرارى فيما بينها

عن: بيانات من شميدت (Schmidt 1986) وماسون ومور (Mason & Moore 1982)

1 - الغلاف السفلى *troposphere*

وهو الجزء من الغلاف الجوى الذى يعلو الأغلفة الصخرية والمائية، وتتم فيه كل التغـيرات الجوية، ولذا يسمى أحيانا نطاق الجو atmospheric zone ، ويبلغ سمكه فــى المتوسـط 13 كيلو مترا فوق سطح البحر عند خط الاستواء، ويتناقص هذا السمك فى اتجاه القطبين إلى 8-

7 كيلو مترات فقط. وتؤدى هذه الطبقة وظيفة غاية فى الأهميـــة، إذ تعكـس إلـى الأرض الحرارة المنبعثة منها إلى طبقات الجو العليا. تتناقص درجات الحرارة فى هذا النطاق تناقصا مطردا مع الارتفاع حتى تصل إلى حدها الأقصى عند ما يعـــرف بإسـم الفـاصل السـفلى tropopause وعنده تصل إلى (−80°م) فوق خط الاستواء و (−55°م) فوق القطبين. يـترتب على هذا الانخفاض المطرد فى الحرارة أن يتكاثف بخار الماء المتصاعد من الأرض ويعـود إليها مرة أخرى، ولولا ذلك لفقدت الأرض مياهها عن طريق التبخر ثم الانفلات إلى طبقـات الجو العليا ثم إلى خارج الجاذبية الأرضية حيث يضيع فى فسحة الكون الشاســع، ولفشـلت بالتالى دورة المياه الأرضية فى الانتظام. ويساعد التدرج فى التغير الحرارى أفقيا ورأسيا فى الغلاف السفلى على إحداث توزيعات مناطق الضغط الجوى المرتفع والمنخفض مما يســبب حركة دائبة فى الكتل الهوائية تحفظه من التعفن وتساعده فى إحداث التأثيرات المختلفة علـى سطح الأرض.

2 – الغلاف الطبقى stratosphere أو الطبقة المتجانسة الحرارة isothermal layer

وهو الجزء من الغلاف الجوى الواقع فوق طبقة الجو السفلى، ويبلغ سمكه حوالى 50 كيلــو مترا، وفيه تبقى درجة الحرارة ثابتة إلى ارتفاع حوالى 30 كيلومترا فوق سطح البحــر، ثـم تبدأ فى الارتفاع التدريجى بعد ذلك نتيجة انتشار طبقة الأوزون التى تقوم بامتصاص الأشـعة فوق البنفسجية القادمة من الشمس، فتمنعها من الوصول إلى سطح الأرض، وبالتــالى فـهى تعمل كدرع يقى الأرض من لهيب تلك الأشعة.

3– الغلاف الأوسط mesosphere

وهو الذى يلى الغلاف الطبقى مباشرة إلى أعلى ويمتد من ارتفاع 60 كيلومترا فى المتوسـط إلى ما يزيد عن 200 كيلومترا فوق سطح البحر. يبدأ هذا الغلاف بانخفاض تدريجـــى فـى درجة الحرارة حتى تصل إلى حوالى −100 م° عند ارتفاع حوالى 95 كم، ثم تظـل درجـة الحرارة ثابتة عند هذه الدرجة إلى ارتفاع يجاوز 200 كم فوق سطح الأرض، قبل أن تعـاود ارتفاعها مرة أخرى. يفصل بين الغلاف الطبقى والغلاف الأوسط ما يسمى بالفاصل الطبقـى stratopause ويحدده بداية التراجع فى درجة الحرارة. و يشتمل الغلاف الأوسط على طبقـة التأين الرئيسة فى الغلاف الغازى لـــلأرض وتعـرف بإسـم الغــــلاف أو النطـــاق المتـــأين ionosphere ، وله دور هــام فى رد أو إرجاع موجات البث الإذاعي والتلفـازى

بعملية انعكاس شبيهة بانعكاس الضوء من على سطح المرآة والتى تقوم الأقمار الصناعية حاليا بعمليات شبيهة لها، وإن كانت محدودة جدًا نسبيًا.

4- الغلاف الحرارى *thermosphere*

وهو النطاق الخارجى exosphere المغلف للنطاقات الغازية الأخرى، ويمتد من نهاية الغلاف الأوسط إلى ارتفاع يصل إلى 32000 كم فوق مستوى سطح البحر. تزيد درجة الحرارة باضطراد فى هذا الغلاف حتى تصل إلى حوالى 200 م° حيث تثبت عندها قبل أن تبدأ مكونات الغلاف فى التحول بعد ذلك تدريجيا إلى حالة رقيقة جدًا للمادة، تعرف باسم حالة البلازما، تملأ باقى المسافة بين الأرض والشمس التى تقدر بحوالى 150 مليون كم.

يتكون الغلاف الجوى السفلى الملامس لسطح الأرض، الذى يسبب آثارا جيوكيميائية ملموسة لمكونات القشرة الأرضية، من عدد محدود من العناصر؛ إذ إن مكوناته الرئيسة هى النتروجين والأكسجين والغازات النبيلة أو الخاملة وأهمها الأرجون، ومع ذلك، فرغم قلة الحجم النسبى لباقى الغازات، فإنها تقوم بدور رئيس ومؤثر فى جيوكيميائية الغلاف الجوى. ويعطى جدول 10-1 متوسط تركيب الغلاف الجوى حجمًا (النسبة العددية للذرات والجزيئات) ووزنا وكتلة.

جدول 10-1 متوسط تركيب الغلاف الجوى عند سطح الأرض

المركب	التركيب بالحجم ج م م	التركيب بالوزن ج م م	الكتلة الكلية ($\times 10^{20}$جم)
N_2	780900	755100	64838
O_2	209500	231500	84111
Ar	9300	12800	6550
CO_2	300	460	2330
Ne	18	512	6360
He	25	720	370
CH_4	51	940	430
Kr	1	92	1460
N_2O_2	50	80	400
H_2	50	350	20
O_3	40	70	350
Xe	80	360	180

عن: ماسون ومور (Mason & Moore 1982).

يلاحظ هنا أن التركيب الكيميائى للهواء ليس فى حالة اتزان ساكنة، ولكنه يظل ثابتا نتيجة توازن عمليات حركية. وهناك مصطلح تجدر الإشارة إليه عند التعامل مع تلك العناصر المتحركة أو المنفلتة وهو "متوسط مدة الحياة mean lifetime" الذى يعطى متوسط الزمن الذى يمكثه جزئ ما فى الغلاف الجوى. فمثلا، يتم تدوير جزىء الأكسجين مرة كل ألفى عام، فى حين تقدر فترة مكوث جزىء ثانى أكسيد الكربون بثلاثين عاما. أما للنتروجين فتقدر مدة مكوث جزىء منه فى الغلاف الجوى بما يتراوح بين 10 و 100 مليون سنة قبل أن يتم استبداله. يرجع طول هذه المدة إلى صغر معدل التبادل إذا ما قورن بالكتلة الكلية للنتروجين فى الغلاف الجوى.

نشأة الغلاف الجوى

من الأسئلة التى استحوذت على اهتمام علماء الجيولوجيا منذ زمن بعيد سؤال عن "كيف نشأ الغلاف الجوى"، وهل كان موجودا بتركيبه الحالى منذ خلق الله الأرض؟ أم أنه تكون لاحقا بعد تكون الأرض؟ وماذا كان تركيبه عند النشأة الأولى؟ وما هى مسارات التغيير التى حدثت فى هذا التركيب وأسبابها وتوقيتاتها؟

سبق وأن أشرنا فى الباب الثانى إلى اتفاق معظم العلماء حاليا على تكون الجسم الأولى للأرض من تجمع واندماج جزيئات صلبة من الفتات الكونى. وعند تكونه لم يكن هذا الجسم محاطا بأى غلاف هوائى بل كانت معظم الغازات مخزونة أو مطمورة داخل هذه الجزيئات الفتاتية، ثم انطلقت بفعل الحرارة والتفاعلات الكيميائية التى صاحبت وتلت عملية الاندماج. ولا يختلف أحد من العلماء الآن حول مصدر الغازات التى كونت الغلاف الجوى للأرض، فهناك شبه إجماع على أن مكونات هذا الغلاف قد خرجت كزفير exhalation من باطن الأرض. ويدلل على ذلك بتشابه وفرة العناصر فى المجموعة الشمسية solar system (منسوبا إلى السليكون) مع وفرتها الأرضية terresterial abundance (منسوبا إلى

السليكون) كما هو موضح فى جدول 10-2 الذى يعرض مقارنة بين الوفرة النسبية لبعض العناصر فى الأرض وفى المجموعة الشمسية ككل، كما يعطى عامل النقصان defiecency factor فى الوفرة الأرضية على أساس افتراضى هو أن وفرة عنصر السليكون الذى يكون مركبات غير متطايرة ومستقرة متقارب جدا فى الأرض وفى المجموعة الشمسية ككل.

جدول 10-2 وفرة بعض العناصر فى الأرض وفى المجموعة الشمسية ككل

العنصر	الرقم الذرى	ذرات / 10000 ذرة سليكون		
		الأرض ككل (أ)	النظام الشمسى (ب)	معامل النقصان لو(ب/أ)
H	1	84	10^{8} x2.2	604
He	2	10^{-7} x 3.5	10^{7} x1.4	15
C	6	71	94.000	3.1
N	7	0.21	29.000	5.1
O	8	35.000	280.000	0.9
F	9	2.7	8	0.5
Ne	10	10^{-7} x1.2	8.300	9.8
Na	11	460	600	0.1
Mg	12	8.900	10.600	0.1
Al	13	940	850	0
Si	14	10.000	10.000	0
P	15	100	130	0.1
S	16	1.000	5.020	0.7
Cl	17	32	57	0.3
Ar	18	10^{-4} x 5.9	220	5.6
Kr	36	10^{-8} x 6	0.87	7.2
Xe	54	10^{-9} x 5	0.015	6.5

عن: هولاند (Holland 1978)

ويلاحظ أن الأرقام المعطاة فى العمود الأخير فى جدول 10-2 ليست لقيمة عامل النقصان المطلقة بل للوغاريتم هذه القيمة، وتحسب القيمة المطلقة لهذا العامل بقسمة الوفرة فى المجموعة الشمسية على الوفرة الأرضية. وعليه عندما تكون القيمة المطلقة واحدًا صحيحًا ولوغاريتمها صفرًا تكون تركيزات العنصر متساوية فى المجموعة الشمسية والأرض، أى لا يوجد نقصان أو إثراء. ويلاحظ أيضا أن عدداً كبيرًا من العناصر الشبيهة بالسليكون مثل الألومنيوم والصوديوم والمغنسيوم تعطى نفس قيم المعامل، مما يقوى من الافتراض المذكور. يظهر هذا الجدول أيضا أن أكبر عامل نقصان هو للهليوم يليه النيون ثم باقى الغازات الخاملة. وإذا كان تفسير نقصان الهيليوم سهلاً على أساس أنه غاز خفيف وخامل لايدخل فى مركبات ويسهل انفصاله عن الجاذبية الأرضية، فإن تفسير نقصان العناصر الثقيلة من الغازات الخاملة فى الأرض ليس سهلاً، ويرتبط بشكل كبير بالنظريات المختلفة لنشأة الأرض. وتظهر أهمية التفاعلات الكيميائية على سطح الأرض فى تحديد عامل نقصان الهيدروجين، إذ إنه رغم كونه أخف من الهيليوم، إلا أنه أنشط كيميائيا، وأسهل اندماجا فى المركبات الكيماوية، بالمقارنة بغاز الهيليوم الخامل الذى تقل كميته نتيجة إزاحته الكيميائية باستمرار. ويمكن تفسير التفاوت فى معاملات النقصان بين عناصر الأكسجين والنتروجين والنيون بنفس الأسباب ــ التفاوت فى قدراتهم التفاعلية مع العناصر الأخرى فى البيئة السطحية للأرض.

ويمكن تقسيم المراحل التى مرت بها نشأة الغلاف الجوى إلى ثلاث مراحل:

1) المرحلة المبكرة

واستمرت لمدة 500 مليون سنة تقريبا بعد تكون الأرض (ما بين 4.5 و 4 بليون سنة مضت تقريبا) وقت كان الغلاف الجوى يتكون أساسًا من غازى الميثان والهيدروجين بالإضافة إلى كميات أقل من بخار الماء والنتروجين وثانى أكسيد الكبريت والأمونيا والأرجون والهيليوم فى ترتيب تنازلى للوفرة. وكان مصدر هذه الغازات الرئيس هو النشاط البركانى على سطح الأرض الذى تُسببه التفاعلات النووية والحرارة الناتجة من التحلل الإشعاعى للعناصر المشعة، والتفاعلات الكيميائية فى باطن الأرض. يلاحظ هنا أن غاز الميثان لم تقذفه البراكين، ولكنه نتاج تفاعل غازى أول وثانى أكسيد الكربون الخارجان من

البراكين مع الهيدروجين، كذلك فإن غاز الأمونيا هو نتاج تفاعل النتروجين والـــهيدروجين. انتهت هذه المرحلة بتكون لب الأرض عن طريق انفصال سبيكة فلـــزى الحديـــد والنيكـــل وهبوطها بفعل الجاذبية تاركة وشاحا غنيا نسبيا بعنصر الأكسجين.

2) المرحلة الوسطى

واستمرت 2 بليون سنة (من 4 بليون حتى 2 بليون عام مضت تقريبا) وكان الغلاف الجـوى خلالها يتكون أساسًا من بخار الماء والنيتروجين وثانى أكسيد الكربون، ونتيجة لحدوث تحلـل ضوء كيميائى photochemical dissociation لبخار الماء فى طبقـــات الجـــو العليـــا إلـــى هيدروجين وأكسجين، انفلت الهيدروجين أثناءها إلى الفضاء الخارجى لخفته، فى حين اتجـــه الأكسجين إلى أسفل ليتحد مع الغازات الأقل تأكسدا، مثل أول أكسيد الكربون وثانى أكســـيد الكبريت بدلا من أن يتراكم كغاز حر. بدأت أثناء هذه الفترة صور من الحيـــاة كالطحـــالب والبكتيريا فى الظهور على الأرض فى غلافها المائى، وازدهرت عدة أنواع منها وبدأت فـــى إفراز الأكسجين بكميات جعلت تراكمه فى الغلاف الجوى يزيد عن معدل استهلاكه فى أكسدة المواد الأخرى خاصة الحديد المذاب فى المياه. وتتحدد نهاية هذه المرحلـــة ببدايـــة ظـــهور الأكسجين الحر فى الجو رغم ندرته البالغة وتركزه فى بعض المناطق والتى أطلـــق عليـــها علماء البيئات القديمة واحات الأكسجين oxygen oasis .

3) المرحلة الأخيرة

واستمرت منذ 2 بليون سنة مضت حتى الآن. بدأت هذه المرحلة بزيـــادة معـــدلات تراكـــم الأكسجين تدريجًا مع ازدهار الكائنات البحرية الخضراء المولدة للأكسجين، التى وصلت إلـــى أوج انتشارها منذ حوالى 1200 مليون سنة مضت. يدل على وفرة الأكسجين الجوى فى تلك الحقبة بداية ظهور الصخور الرسوبية غير البحرية، الحمراء اللون، بسبب غناها بـــالحديديك وتعرف بالطبقات الحمراء red beds. ورغم التراكم المتزايد للأكسجين، فإنه لم يكـــن كافيـــا لظهور الكائنات متعددة الخلايا، التى تتنفس بالأكســـجين aerobics. ويحـــدد ظـــهور هـــذه الكائنات، منذ حوالى 600 سنة مضت، نهاية دهر ما قبل الكمبرى وبداية حقب الحياة القديمة، وارتفاع مستوى الأكسجين فى الغلاف الجوى لمستويات قريبة مما هى عليه الآن.

مصادر مكونات الغلاف الجوى

مما سبق يمكن تحديد المصادر التى كونت الغلاف الجوى للأرض على مدى عمرها المقدر بأربعة ونصف بليون عام بالآتى:

- الأنشطة البركانية
- تحلل بخار الماء
- عمليات التمثيل الضوئى وما تخرجه من أكسجين
- نواتج التحلل الإشعاعى من هيليوم وأرجون
- نواتج التحلل العضوى للكائنات الحية

وتتفاوت الكميات الناتجة من كل من هذه المصادر. فبينما تعد الأنشطة البركانية أهم المصادر على الإطلاق وأكثرها إضافة إلى مكونات الهواء، تُعد نواتج التحلل العضوى مصدرا ثانويا لغازات الهواء. ويعد بخار الماء المكون الرئيس فى نواتج الأنشطة البركانية، غير أن هذا المكون يتكثف بسرعة ليضاف إلى الغلاف المائى مع ما قد يحمله من مكونات أخرى مذابة أو مختلطة مثل الأبخرة الحمضية. يلى بخار الماء فى الكم ثانى أكسيد الكربون كأحد نواتج الأنشطة النارية المضافة للهواء، والذى يُعد فى غالبيته من أصل أولى وليس نتيجة تفاعلات الصهارة مع الصخور الكربوناتية.

ورغم الكم الهائل من بخار الماء الذى يتحلل فى طبقات الجو العليا إلى هيدروجين ينفلت إلى الفضاء وأكسجين يضاف إلى الهواء، إلا أن كمية الأكسجين الرئيسة فى الجو هى نتاج عملية التمثيل الضوئى، وقد قُدِّرت كمية الأكسجين التى أضيفت نتيجة هذه العملية بحوالى 181×10^{20} جم، وقد بنى هذا التقدير على حسابات أخذت فى الاعتبار كم الكربون العضوى الموجود فى الصخور الرسوبية.

ويعود مصدر الهيليوم إلى نواتج التحلل الإشعاعى لعنصرى اليورانيوم والثوريوم، أما الأرجون فهو نتاج تحلل نظير ^{40}K الذى يتحلل بالأسر الإلكترونى إلى ^{40}Ar وهو النظير الذى يشكل أكثر من 99.6% من الأرجون الجوى.

العمليات المبددة للغلاف الجوى

هناك العديد من العمليات المبددة للغلاف الجوى منها:

- تبدد الأكسجين فى أكسدة الكثير من المواد مثل الهيدروجين والحديد والكبريت والمنجنيز.
- تبدد ثانى أكسيد الكربون فى تكوين النباتات بعملية التمثيل الضوئى وتحولها بعد ذلك إلى فحم وبترول وكربون منثور بعد موتها وتحللها. كما يبدد ثانى أكسيد الكربون أيضا بالإذابة فى ماء البحر ثم تثبيته على شكل معادن كربوناتية.
- تبدد النتروجين بتثبيته فى التربة بوساطة البكتريا وفى أكسدة مكونات النتروجين الغازية بالجو.
- تبدد الهيدروجين والهيليوم بالانفلات إلى الفضاء الخارجى خارج الجاذبية الأرضية.

تلوث الغلاف الجوى

بقى الغلاف الجوى للأرض منذ بداية تكونها عرضة للتغير سواء من حيث تركيبه أو درجة حرارته أو قدرته على تنظيف نفسه، إلا أن سرعة هذا التغير قد فاقت خلال القرنين الماضيين جميع معدلات التغير فى التاريخ البشرى، ويعود ذلك إلى الأنشطة الحياتية للإنسان وما سببته من تغير لنقاء الهواء، أو ما حدث من خلل فى عمليات التنقية الذاتية للهواء. ويعرف تلوث الهواء بأنه إدخال مباشر أو غير مباشر لأى مادة فى الغلاف الجوى بالكمية التى تؤثر على نوعية الهواء وتركيبه بحيث تنجم عن ذلك آثار ضارة على الإنسان، والبيئة، والأنظمة البيئية، ومواد التشييد، والموارد الطبيعية، وعلى إمكانية الانتفاع من البيئة. وبوجه عام، يشمل التلوث العديد من الظواهر والنشاطات التى تؤدى فى النهاية إلى تدهور النوعية الطبيعية للهواء. وفى معناه الدقيق، يُعَّرف تلوث الهواء بأنه انبعاث الملوثات الصلبة، والسائلة والغازية فى الهواء، كما يعد انبعاث أى نوع ضار من الطاقة فى الهواء ملوثا فيزيقيا للهواء، ويدخل فى هذا الإطار أشكال كثيرة من الطاقة الحرارية والإشعاعية.

الملوثات الهوائية

هناك أكثر من تصنيف لملوثات الهواء، إذ قد يعتمد التصنيف على الخواص المختلفة أو المشتركة للملوثات كخواصها الفيزيقية أو الكيميائية، أو ما قد تحدثه من مؤثرات فى البيئة المحيطة، أو قد يستند على طريقة إزالتها أو فصلها أو تنقيتها، أو قد يعتمد على طريقة انتشارها من مصادرها.

تصنف ملوثات الهواء حسب خواصها الفيزيقية إلى:

- **ملوثات صلبة**

وتشمل ما يحمله الهواء من دقائق صلبة لمواد مختلفة تشكل مع الهواء ما يعرف بالغبار. وتختلف هذه الملوثات فى نوعها باختلاف مصادرها، كما تختلف أيضا فى حجم ذراتها وتأثيرها على البيئة وما عليها. وتصنف ملوثات الهواء الصلبة استنادا على احتوائها مواد سامة أو خلوها منها إلى نوعين رئيسين:

أ. ملوثات تحتوى على مواد سامة ونشطة حيويًا أى لها تأثير ضار على الأنسجة النباتية أو الحيوانية، وتشمل هذه المواد العناصر الثقيلة (البعض يطلق عليها خطأ المعادن الثقيلة) وغيرها من مواد نشيطة، ومن أمثلتها: الزرنيخ، المنجنيز، الرصاص، الزئبق، السيانيد، والمواد المشعة.

ب. ملوثات لا تحتوى على مواد سامة وتصنف بدورها حسبما تحتوى عليه من مواد وأثار لتلك المواد إلى:

- ملوثات تسبب تلف الأنسجة وتتكون من مواد مثل الأسبستوس، والفوسفات وذرات الفحم الأسود.
- ملوثات تحتوى على مواد مسببة للحساسية مثل غبار القطن، القنب، الصوف، الريش، الجير المحروق والليف الزجاجى.
- ملوثات لا تسبب الآثار المذكورة آنفا كالرمال وغيرها من المواد.

وتعتمد كمية الغبار (الهواء بما يحمله من ملوثات) فى الغلاف الجوى الخارجى على عدة عوامل كسرعة الرياح، والرطوبة، وكمية الغبار السطحى، وكثافة مصادر الغبار الطبيعية، ويقدر متوسط تركيز الغبار بالوزن فى الهواء غير الملوث بحوالى 20 ميكروجرام فى المتر المكعب.

- **ملوثات غازية**

وتشمل العديد من المكونات التى تختلط بمكونات الهواء وهى تختلف فى تركيزها، ونوعيتها، وتركيبها الكيميائى باختلاف مصادرها. ومن أمثلة هذه المجموعة أول وثانى أكسيد الكربون، الميثان، أكسيد النتروجين، الأمونيا، أكسيد ومركبات الكبريت، مركبات الكلورفلوروكربون والمواد الهيدروكربونية، والأبخرة العضوية.

ويُعد ثانى أكسيد الكربون، لما يترتب على زيادته فى الغلاف الجوى من تأثير سلبى على مناخ الأرض، من أخطر ملوثات الهواء فى الوقت الحاضر على المستوى العالمى. ورغم أن تركيز هذا الغاز قد لا يتجاوز فى أكثر المناطق تلوثا بضع أجزاء فى البليون إلا أنه يفوق فى خطورته أى ملوث آخر. ومن الملوثات الغازية ذات الخطورة البالغة غاز ثانى أكسيد الكبريت رغم أن نسبته فى معظم أحوال التلوث لا تتجاوز 50 جزء فى البليون، إلا أن له دورا مؤثرا فى تكون الأمطار الحمضية وفى تآكل المعادن والمبانى والمنشآت، كما أنه يسبب الكثير من أمراض الحساسية خاصة فى الأنسجة الرقيقة كالعين والرئتين. أما غازات أكاسيد النيتروجين فلها أيضا دورٌ هامٌ فى تكوين الأمطار الحمضية وفى تشكيل ما يسمى بالضباب الدخانى smog الضوءكيميائى الذى ينتج من تفاعلات كيميائية تستحثها الشمس فى الغلاف الجوى. أما مركبات الكلورفلوروكربون التى لا تتجاوز نسبتها مجتمعة فى الغلاف الجوى جزءاً واحدًا فى البليون فيعزى إليها التسبب فى تدمير طبقة الأوزون بالغلاف الطبقى. ويتوقع الخبراء زيادة سريعة فى حرارة الأرض من جراء زيادة ظاهرة الاحتباس الحرارى أو اشتداد مفعول الدفيئة (أو البيوت النباتية) greenhouse effect نتيجة زيادة نسبة ثانى أكسيد الكربون الذى يمتص الأشعة تحت الحمراء من سطح الأرض المسخن بوساطة الشمس ثم يقوم هذا الغاز وغيره برد الإشعاع ثانية إلى الأرض.

- **ملوثات سائلة**

ويوجد تداخل كبير بينها وبين الملوثات الغازية إذ تؤدى بعض التفاعلات الفزيقية أو الكيميائية إلى تحول الملوثات الغازية إلى سائلة أو العكس. ولعل أكثر ما ينتج عن هذه التحولات ما يسمى بالمطر الحمضى الذى يحتوى على حمضى الكبريتيك والنتريك. ويتكون حمض الكبريتيك فى بخار الماء الموجود فى الجو نتيجة لأكسدة ثانى أكسيد الكبريت الذى ينبعث بكميات كبيرة من مصادر إنتاج الطاقة الكهربائية، كما يتكون حمض النتريك، تحت الظروف نفسها، نتيجة لأكسدة أكسيد النتروجين الذى تشكل عوادم وسائل المواصلات المصدر الرئيس له.

تقدر ملوثات الهواء الغازية بنحو 90% من مجموع الملوثات التى تقذف فى الهواء، أما الملوثات الصلبة والسائلة فتشكل نحو 10%. ويقدر وزن ملوثات الهواء الغازية والسائلة والصلبة التى تدخل غلاف الأرض الجوى سنويا بنحو 3×10^{12} كجم.

مصادر تلوث الهواء

تقسم مصادر تلوث الهواء إلى:

1-مصادر طبيعية

وتشمل ما تقذفه البراكين من غازات وأبخرة ورماد بركانى، وما تولده الرياح من أتربة، ومانتقله من غازات وميكروبات، وما يتساقط من الشهب والغبار الكونى الذى يقدر بما يتراوح بين ألف وعشرة الآف طن يوميا، وما يخرج من غازات هيدروكربونية فى مناطق ضخ البترول، وما يترتب على إحراقها من دخان وجسيمات كربونية، وهو ما يمكن أن ينتج أيضا من حرائق الغابات.

2-مصادر بيولوجية

ناتجة عن الأنشطة البيولوجية للإنسان والحيوان، وهى متشعبة وتشكل أهمية أكبر من المصادر الطبيعية، وذلك لضخامة ما تقذف به هذه النشاطات من ملوثات فى الهواء وخطورتها على البيئة، ويساهم نشاط الإنسان كمصدر للتلوث بنحو 10% من التلوث الكلى

للهواء. ولايعنى ذلك أن المصادر الطبيعية تفوق مصادر الأنشطة البيولوجية للإنسان فى تلويث الهواء، ذلك أن هذه الأخيرة تفوق فى خطورتها الملوثات الطبيعية، كما أنها تقذف بتركيز عال جدا فى مناطق محصورة وفترات زمنية محدودة. ومن المتوقع ألا يمر وقت طويل حتى يتجاوز ما يصدره الإنسان نتيجة أنشطته المعيشية من ملوثات للهواء ما تصدره المصادر الطبيعية فى هذا الشأن. ويقدر ما ينتجه الفرد من ملوثات فى بعض الدول المتقدمة صناعيا مثل أمريكا وألمانيا وفرنسا بحوالى 400 –1000 كجم فى العام، أى نحو ثلاثة أضعاف ما يحمله الهواء من ملوثات من مصادر التلوث الطبيعية السائدة بهذه الدول فى الوقت الحاضر.

وتُعد الصناعة أهم مصادر تلوث الهواء الناتجة عن النشاط البشرى يليها حرق الوقود الأحفورى (الفحم والبترول والغازات الطبيعية) فى وسائل النقل والمواصلات، أو فى إنتاج الطاقة بأنواعها المختلفة. وقد نتج عن التنافس الصناعى بين الدول الكبرى مشاكل بيئية خطيرة، إذ تقذف مصناعها بأنواع عديدة من ملوثات الهواء التى تختلف أنواعها باختلاف الصناعة، فمنها ما يقذف بالغازات الضارة، ومنها ما يقذف بالغبار الذى يحتوى على الملوثات الصلبة السامة أو المتلفة للزراعة وأعضاء الإنسان الحيوية. ومن أمثلة الملوثات الناشئة عن النشاطات الصناعية وتوليد الطاقة الزئبق، وهباب الفحم وغبار مصانع الأسمنت والتى تتسبب فى إبادة النباتات فى المناطق المجاورة لخطوط إنتاجها، ناهيك عما تسببه من أمراض مزمنة لقاطنى تلك المناطق. تسهم وسائل النقل والمواصلات كذلك بدور رئيس فى تلوث الهواء إذ تطلق من الغازات الملوثة حوالى 60% من مجموع الغازات الملوثة للهواء، يأتى فى مقدمتها غاز أول أكسيد الكربون وأكسيد النتروجين والرصاص وثانى أكسيد الكربون وغيرها من المواد الضارة الأخرى.

وتعد محطات توليد الكهرباء التى تستخدم الوقود الأحفورى فى مقدمة مصادر التلوث البيئى، وتشكل الملوثات الناتجة عن احتراق الوقود خطرا كبيرا على البيئة المحيطة. وفى هذا المجال يعد الاحتراق غير الكامل للوقود أكثر خطورة من الاحتراق الكامل، وذلك لأنه يتسبب فى إنتاج غاز أول أكسيد الكربون السام، بالإضافة إلى الغازات الأخرى التى ينتجها الاحتراق الكامل، مثل: ثانى أكسيد الكربون، بخار الماء، وبعض أكاسيد الكبريت

والنتروجين التى تعد أقل خطورة نسبيا. وهناك العديد من الغازات الأخرى كالنشادر وكبريتيد الهيدروجين التى تقذفها بعض هذه المحطات.

وتعد المصادر التى تلوث الهواء بالمواد المشعة من المصادر الأكثر خطورة على البيئة، وتشمل تلك المصادر المفاعلات النووية، والمصادر الإشعاعية المستخدمة فى الطب والصناعة، ومخلفات أعمال التعدين والطحن والتركيز فى مناجم اليورانيوم، والتى يمكن أن تسهم فى تلوث الهواء بغاز الرادون المشع والذى يتسبب فى أضرار بيئية كبيرة إذا تجاوز حدا معينا..

الآثار السلبية لتلوث الهواء

لاشك أن تلوث الهواء يؤرق الكثير من العلماء والمفكرين نظرا للدلائل المتزايدة على إجهاد الغلاف الجوى وما يسببه من آثار سلبية على البيئة. يعتمد الضرر الناتج عن تلوث الهواء على عوامل عديدة منها كمية الملوثات وتركيزها فى الهواء وفى الجسم المستقبل لها، ونوعية الملوثات، ونوعية الضرر الذى قد ينجم عنها، وقابلية الجسم للتأثر بها.
ويمكن حصر أهم الآثار السلبية لتلوث الهواء فيما يلى:

- ثقب الأوزون الذى تكون فوق القارة القطبية الجنوبية نتيجة انبعاث كميات كبيرة من غازات التتراكلوروكربون ، وهو مثال لما يمكن أن تفاجئنا به الطبيعة من أضرار ما كانت تخطر ببال العلماء أو يتوقع حدوثها بمثل هذه السرعة.
- ظاهرة الاحتباس الحرارى أو الدفيئة وما تسببه من ارتفاع درجة حرارة الأرض بشكل لم يسبق له مثيل نتيجة لتغيير كيميائية الغلاف الجوى.
- تأثير تلوث الهواء بمواد كيميائية على حياة الإنسان وصحته، وعلى الغلاف الحيوى، وعلى الموارد الطبيعية، وبشكل خاص المياه والتربة. كما يسبب تلوث الهواء خسائر اقتصادية تتمثل فى ازدياد معدل الأمراض التى تؤدى إلى تعطل القوى المنتجة وإلى ازدياد معدل استهلاك واستيراد الكثير من الأدوية والعقاقير.

- تأثير تلوث الهواء على الغطاء النباتى والزراعة فينتج عن ذلك انحسار الغابات وانخفاض الإنتاج الزراعى والحيوانى.

- تأثير تلوث الهواء السلبى على المبانى ومواد البناء والمعادن، إذ يقلل من عمر المبانى ويزيد من تآكُل المعادن والمنشآت مما يزيد فى ارتفاع تكلفة صيانتها المتكررة.

- يؤثر تلوث الهواء سلبيا على استقرار حياة الإنسان بما يسببه من اضطراب فى الظروف البيئية التى تلائم حياته وأنشطته المختلفة. وتنعكس هذه الآثار فى ترك العمال والسكان للمناطق الملوثة والهجرة منها الأمر الذى يترتب عليه أضرار نفسية وعصبية كثيرة.

إن حل مشكلة تلوث الغلاف الجوى للأرض يتطلب عملا عالميا مشتركا، بكل ما تعنيه هذه الكلمة، يشترك فيه علماء البيئة وفى مقدمتهم الجيوكيميائيون، والمتخصصون، والقياديون، وحتى الأفراد العاديون، اشتراكا فعالا. كما يتعين على الدول الصناعية المتقدمة أن تخفض من استغلالها غير المتوازن لموارد الأرض، وأن تحسن النسبة بين ما تنتجه مصانعها من منتجات تحقق الرفاهية لشعوبها وبين ما تنتجه هذه المصانع من ملوثات تشقى بها شعوب كثيرة تتقاسم الغلاف الجوى للأرض. وعلى دول العالم أن تعيد النظر فى القيم والمعتقدات والتصرفات التى تحكم تقويم قضية البيئة وآثارها على شعوب الأرض قاطبة. كما يتعين على الدول الصناعية المتقدمة مساعدة الدول النامية على رفع مستوى حياة شعوبها بتبنى تقنيات ووسائل معيشية سليمة بيئيا، وأن تتقاسم أو تنسق معها فى تبادل أى معلومات أو تقنيات من شأنها أن تخفف من الآثار السلبية للتلوث البيئى.

مراجع الباب العاشر

Holland H. D. (1978) *The Chemistry of Atmosphere and Oceans*. New York : John Wiley & Sons, 351 p.

Mason, B. and Moore, C. B. (1982) *Principles of Geochemistry*, (4th ed.), New York : John Wiley & Sons, 344 p.

Schmidt, V. A. (1986) *Planet Earth and the New Geoscience*. Dubuque, Iowa Kendall/Hunt Publishing Company, 554 p.

مراجع للاستزادة

Berkner, L. V and Marshall, L. C. (1964) The history of growth of oxygen in the Earth's atmosphere, in **Brancazio, P. J. and Cameron, A. G. W.** (eds.), "*The Origin and Evolution of Atmospheres and Oceans*" New York : John Wiley & Sons, Inc., pp. 102 - 126.

Drake, B. G. (1993) The effect of rising atmospheric carbon dioxide on the growth of vegetation and the accumulation of carbon in terresterial ecosystems, *Oil & Arab Cooperation*, **18**, No. 64.

Elben, R. A. and Elben, W. R. (1994) *The Encyclopedia of the Environment*. Ney York :Houghton Mifflin Company, 980 p.

Fairbridge, R. W. (ed.) (1972) *The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*, New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1321 p.

Gill, R. (1989) *Chemical Fundamentals of Geology*, London : Unwin Hyman, 292 p.

Montgomery, C. W. (1995) *Environmental Geology*, (4th ed.), Boston : Wm. C. Brown Publishers. 496 p.

Urey, H. C. (1956) Regarding the early history of the Earth's atmosphere *Geol. Soc. America Bull.* **67**: 1125 - 1138.



ثبت المصطلحات

- عربى – إنجليزى
- إنجليزى – عربى

عربى — انجليزى

أ

أتاكسيت	Ataxite
الاتحاد الدولى للعلوم الجيولوجية	IUGS
اتزان	equilibrium
اتزان حرارى	thermal equilibrium
اتزان كيميائى	chemical equilibrium
إثراء	enrichment
الأجاج الساخن	hot brines
إجهاد	stress
أحادى التغير	univariant
أحادى الميل	monoclinic
احتفاظ بالأرجون	argon retentivity
احتياج الأكسجين الحياتى	biological oxygen demand (bod)
احتياج الأكسجين الكيميائى	chemical oxygen demand (COD)
إحلال ذرى	atomic substitution
إحلال متشاكل	isomorphous replacement
إحلال مزدوج	diadochic substitution
إحلال مزدوج	diadochy
أحواض حافية	marginal basins
أخدود	rift
أدلة التمايز	differentiation indices
أدياباتى	adiabatic
أرجون جوى	atmospheric argon
أس هيدروجينى	ph
الاستقرار التجاذبى للبلورات	gravitational crystal settling
استيعاب	assimilation
أسر	capture
أسر إلكترونى	electron capture
إسفين وشاحى	mantle wedge
اصطناعى	artificial
أصلى، أولى، بدائى	juvenile
أعراف وسط — محيطية	mid-oceanic ridges
أعمار غير متفقة	discordant ages
أعمار متفقة	concordant ages
أغلفة	shells
الاقتناص البطئ للنيوترونات	slow neutron capture or s- process
اقتناص سريع للنيوترونات	rapid neutron capture or r-process
أقواس بركانية	volcanic arcs
أقواس جزيرية	island arcs
أكتينيدات	actinides
أكسدة	oxidation
ألفة إلكترونية	electron affinity
إلكترون التكافؤ	valence electron
إلكترونات اللب	core electrons
ألواح معتلية	overriding plates
امتزاز	adsorbtion
امتصاص	absorption
امتصاص ذرى	atomic absorption
أملاح تبخرية	evaporites
انبعاث جاما	gamma emission
إنتروبية	entropy
انتزاع الكربون إزالة الكربنه	decarbonation
انتشار	diffusion
انتشار فى الحالة الجامدة	solid diffusion
انتشار أو تباعد قاع البحر	seafloor spreading
إنثالبية	enthalpy
إنثالبية الانصهار	enthalpy of fusion
الانحدار القارى	continental slope
انصهار تجزيئى	fractional melting
انصهار جزئى	partial fusion
إنصهار جزئى	partial melting
انفصال فيضى أو سريانى	flowage separation
انكسارات جزيئية	molar refractivities

أوكتاهيدريت	octahedrite
أيزوبوتان	iso-butane
إينوسليكات	inosilicate

ب

بازلت أعراف وسط المحيط	mid-ocean ridge basalt (MORB)
بازلت الفيوض القارية	continental flood basalts
بالازيت	pallasite
بكتيريا لاهوائية	anaerobic bacteria
بلازما مزدوجة حثية	induced coupled plasma (ICP)
بنيات متسلسلة	chain structure
بوتاسى	potassic
بوتان عادى (غاز)	n-butane
بوزيترون	positron
بيئة تصادمية	collision environment

ت

تأثير سيويس	Suess effect
تأين	Ionization
تبلور اتزانى	equilibrium crystallization
تبلور تجزيئى	fractional crystallization
تجارب اتزان الصنف	phase-equilibrium experiments
تجازؤ نظائرى	isotopic fractionation
تجزؤ	fractionation
تحت مشبع	undersaturated
تحرر الضغط	pressure-release
تحلل إشعاعى	radioactive decay
تحلل ألفا	alpha decay
تحلل بيتا	beta decay
تحلل ضوء كيميائى	photochemical dissociation
تحليل آلى	instrumental analysis
تحليل سريع للسليكات	rapid silicate analysis
تحليل مثقالى رطب	wet gravimetric
تحول	metasomatism
تحول بمحاليل غنية بالبورون	boron metasomatism
تحول بالتغير الكيميائى	allochemical metamorphism
تحول بالتناظر الكيميائى	iso-chemical metamorphism
تحول تماسى	contact meta-morphism
تحول فائق	ultrameta-morphism
تخطط	lineation
تخفى	camouflage
تخفيف نظائرى	isotope dilution (id)
تداخل بنائى	constructive interference
التدرج الحرارى الأرضى	geothermal gradient
تراخ أدياباتى	adiabatic decompression
تراكم بلورى	cummulates
تربــــــة	soil
تربة البودزول	podzol
تربة التـــندرا	tundra
تربة الومنوحديدية	pedalfer
تربة سليكاتية	clay hardpan
تربة كالسية	pedocal
ترشيح ضغطى	filter pressing
تركيب معدنى فعلى أو نمطى	modal mineral composition
تركيب معدنى معيارى	normative mineral composition
ترويليت	troilite
تسلسل بوين للتفاعل	Bowen reaction series
تسلسل تفاعل متصل	continuous reaction series
تسلسل تفاعل متقطع أو غير متصل	discontinuous reaction series
تسمية	nomenclature
تسيل – تمثل صهارى	anatexis
تشابه بنائى	isostructuralism

تشابه شكلى	isomorphism
تشابه نوعى	isotypism
شكل كاذب	pseudomorph
تصخر	diagenesis
تصنيف تاس	TAS (total alkalis-silica) classification
تصوير ذاتى الإشعاعى	autoradiography
تطبق	stratification
تعدد شكلى	polymorphism
تعدد شكلى عضوى	isomerism
تغيرات	alterations
تغيرات غير مكتملة	infinite change
تغيرات مكتملة	finite changes
تفارق ـ تفرقة	segregation
تفاعل انتشارى	diffusion reaction
تفاعل جامد ـ جامد	solid-solid reaction
تفاعلات إضافة أو إزاحة الماء	hydration or dehydration
تفاعلات تبادل نظائرى	isotopic exchange reactions
تفاعلات حرارية نووية	thermonuclear reactions
تفاعلات عضوية	organic reactions
تفكك	disintegration
تفلور	fluorescence
تفلور الأشعة السينية	x-ray fluorescence XRF
تقلص لانثانى	lanthanide contraction
تكتوسليكات	tektosilicate
تكرارية	reproducibility
تكسير حرارى	thermal cracking
تلوث قشرى	crustal contamination
تمايز بالحمل الحرارى	convective fractionation
تميؤ	hydration
تميؤ	hydrolysis
تناسق متعدد الأوجه	coordination polyhedron
تناسق مكعب الأسطح	cubic

تنشيط نيوترونى	neutron activation (NA)
تورق	foliation
توزع إشعاعى	radial distribution
توزيع – توزع	distribution
تيتانيا	titania (TiO_2)
تيوباسيلوس	tiobacillus

ث

ثابت الاتزان	equilibrium constant
ثابت التحلل	decay constant
ثابت الحجب	screening constant
ثابت العزل	dielectric constant
ثلاثى الأبعاد	three-dimensional
ثلاثى الأسطح	trigonal
ثلاثى الميول	triclinic
ثمانى الأوجه	octahedron
ثمانيات الألومينيوم	aluminium octahedra
ثنائى التغير	bivariant
ثولييتية	tholeiitic

ج

جزر محيطية	oceanic islands
جهد أيونى	ionic potential
جهد الأكسدة والاختزال	oxidation - reduction potential
جهد التأين	ionization potential
جير	lime (CaO)

ح

حاصل الإذابة	solubility product
حافة قارية نشطة	active continental margin
حالة ثلاثية المتغيرات	trivalent condition
حالة جامدة	solid state
حالة دوران مغزلى عال	high-spin state (hs)

تشابه شكلى	isomorphism
تشابه نوعى	isotypism
تشكل كاذب	pseudomorph
التصخر	diagenesis
تصنيف تاس	TAS (total alkalis-silica) classification
التصوير الذاتى الإشعاعى	autoradiography
تطبق	stratification
تعدد شكلى	polymorphism
تعدد شكلى عضوى	isomerism
تغيرات	alterations
تغيرات غير مكتملة	infinite change
تغيرات مكتملة	finite changes
تفارق ــ تفرقة	segregation
تفاعل انتشارى	diffusion reaction
تفاعل جامد ــ جامد	solid-solid reaction
تفاعلات إضافة أو إزاحة الماء	hydration or dehydration
تفاعلات تبادل نظائرى	isotopic exchange reactions
تفاعلات حرارية نووية	thermonuclear reactions
تفاعلات عضوية	organic reactions
تفكك	disintegration
تفلور	fluorescence
تفلور الأشعة السينية	x-ray fluorescence XRF
تقلص لانثانى	lanthanide contraction
تكتوسليكات	tektosilicate
تكرارية	reproducibility
تكسير حرارى	thermal cracking
تلوث قشرى	crustal contamination
تمايز بالحمل الحرارى	convective fractionation
تميؤ	hydration
تميؤ	hydrolysis
تناسق متعدد الأوجه	coordination polyhedron
تناسق مكعب الأسطح	cubic
تنشيط نيوترونى	neutron activation (NA)
تورق	foliation
توزع إشعاعى	radial distribution
توزيع – توزع	distribution
تيتانيا	titania (TiO_2)
تيوباسيلوس	tiobacillus

ث

ثابت الاتزان	equilibrium constant
ثابت التحلل	decay constant
ثابت الحجب	screening constant
ثابت العزل	dielectric constant
ثلاثى الأبعاد	three-dimensional
ثلاثى الأسطح	trigonal
ثلاثى الميول	triclinic
ثمانى الأوجه	octahedron
ثمانيات الألومينيوم	aluminium octahedra
ثنائى التغير	bivariant
ثولييتية	tholeiitic

ج

جزر محيطية	oceanic islands
جهد أيونى	ionic potential
جهد الأكسدة والاختـزال	oxidation - reduction potential
جهد التأين	ionization potential
جير	lime (CaO)

ح

حاصل الإذابة	solubility product
حافة قارية نشطة	active continental margin
حالة ثلاثية المتغيرات	trivalent condition
حالة جامدة	solid state
حالة دوران مغزلى عال	high-spin state (hs)

حالة دوران مغزلى للإلكترونات	electron-spin state
حالة دوران مغزلى منخفض	low-spin state (ls)
حالة عدم اتزان	disequilibrium state
الحد الأدنى (تركيز) الممكن كشفه	lower limit of detection
حد الاتزان	equilibrium boundary
حد التجانس – فاصل تجانس	homopause
حد التجمد	solidus
حد التسيل	Liquidus
حد التفاعل	reaction boundary
حد الصنف	phase boundary
حدود الألواح المنضوية (المندسة)	subduction plate boundaries
حديد فلزى	metallic iron
حرارة أو إنثالبية التبخير	heat or enthalpy of evaporization
حرارة أو إنثالبية التفاعل	heat or enthalpy of reaction
حرارة أو إنثالبية التكون	heat or enthalpy of formation
حرارة الانصهار	heat of fusion
حرارة ماء المحيط القديمة	paleotemperature
حرارة مطلقة	absolute temperature
حركية ــ حركة	mobility
حركية الألواح	plate tectonics
حرمائى	hydrothermal
حساسية	sensitivity
الحقــب الثلاثى	Tertiary
الحقن طبقة – طبقة	lit-par-lit injection
حقول الاستقرارية	stability fields
حمض دبالى	humic acid
حمضى	acidic
حموضة	acidity
حواف ألواح بناءة	constructive plate margins
حواف ألواح هدامة	destructive plate margins
حواف الألواح	plate margins
حيود	diffraction

خ

خصب	fertile
خط أعمار متساوية	isochron
خط اللااستمرارية لموهو	Moho discontinuity
خط اللااستمرارية لوايشرت و جوتنبرج	Weichert – Guttenberg discontinuity
خط المنحدر (بمعنى الأصل أو المنشأ) للسائل	liquid line of descent
خط عدم الاتفاق (فى الأعمار)	discordia line
الخطأ المحتمل	probable error
خطوط تناظر الرتبة	isogrades
خطوط نيومان	Neumann lines
الخلية الوحدية	unit cell
خندق	Trench

د

داخل اللوح	intra-plate
داخل اللوح	within-plate
درجة التوصيل الذاتى	specific conductance
درجة الحرية	degree of freedom
دروع قارية	continental shields
دقة	Precision
دليل التجمد	solidification index (S.I.)
دليل التمايز	differentiation index
دليل العشيرة	suite index
دليل القاعدية	basicity index "B.I."
دليل القلوية	alkalinity index
دليل الكالسقلوية	alkali-lime index
دليل بيكوك	Peacock index

دوبرليت	Daubrelite
دورات	periods
ديابيز	diabase

ر

رابطة أيونية	ionic bond
رابطة تساهمية	covalent bond
رابطة فان دير فال	van der waals bond
رابطة فلزية	metallic bond
رباعى الأسطح	tetrahedron
رباعيات أوجه السليكا	silica tetrahedra
رباعيات الأوجه	tetraherda
رتبة التحول	metamorphic grade
رخـــام	marble
رسوم هاركر للتباين	Harker variation diagrams
رسوم التباين	variation diagrams
رسوم الصنف البيانية	phase diagrams
رسومات التمييز البيانية	discrimination diagrams
رسومات عنكبوتية	spidergrams
رقم المغنسيوم	mg-number
رواسب طباقية الارتباط	stratabound deposits

ز

زلازل	seismos
زمن التحول	time of metamorphism
زوجية المنوال	Bimodal

س

سالب الكهربية	Electronegative
سالبية كهربية	Electronegativity
سجل الزلازل	Seismogram
سحنات متحولة	metamorphic facies
سحنة	Facies
سداسى الأوجه	Hexagonal
سريان حرارى	heat flow
سعة التبادل الكاتيونى	cation exchange capacity (CEC)
سلسلة مشعة	radioactive chain
سليكات حلقية	cyclosilicates
سماقى (بورفيرى)	porphyritic
سوبرنوفا	supernova
سوروسليكات	sorosilicate
سيدروفيلية	siderophile

ش

شبه مستقر	metastable
شحنة نووية فعالة	effective nuclear charge
شرايبرزيت	schreibersite
شست الجلوكوفين	glaucophane schist
شست الطين	clay schist
شست المايكا	mica schist

ص

صحاحية أو مصداقية	accuracy
صخر المنشأ	protolith
صخر دولوميتى	dolstone
صخور جوفية	plutonic rocks
صخور فيضية	extrusive rocks
صنف (مادة) طور (زمن)	phase
صهارة	magma
صهارة بدائية	primitive magma
صهارة تحت قلوية	subalkalic magma
صهارة سليكاتية	magmatic silicate melt
صهارة قلوية	alkalic magma
صودا	soda
صودى	sodic

ض

الضغط المحيط	confining pressure
الضغط الموجه	directed pressure
ضغط بخارى	vapor pressure
ضغط جزئى	partial pressure
ضغط ليثوستاتى (صخرى ساكن)	lithostatic pressure
ضغط هيدروستاتى	hydrostatic pressure

ط

طاقة استقرار للمجال البلورى	stabilization crystal field energy
طاقة التأين	ionization energy
طاقة التفاعل الطليقة	free energy of reaction
طاقة التكون الطليقة	free energy of formation
طاقة التنشيط	activation energy
طاقة حركية	kinetic energy
طاقة داخلية	internal energy
طاقة طليقة	free energy
طاقة كامنة	potential energy
طبقات حمراء	red beds
الطبقة السيالية	Sial
طبقة السيما	Sima
طرفا النهاية	end-members
الطرفيات الحديدية	Fe-end member
الطرفيات المغنسيومية	Mg-end members
طريقة بوتاسيوم – أرجون	Potassium - Argon method
طريقة روبيديوم – سترونشيوم	Rubidium – Strontium method
طريقة يورانيوم – ثوريوم – رصاص	Uranium-thorium-lead method
طفو	buoyancy
طول الرابطة	bond length
طيف انبعاثى	emission spectrography
طين الوميني	aluminous clay
طين غير منتفخ	non -expanding clay
طين متمدد أو منتفخ	expanding or swelling clay
طين مختلط المستويات	mixed-layer-clays

ظ

ظروف لا مائية	anhydrous conditions

ع

عامل النقصان	deficiency factor
عتبة الحرارة و الضغط	P-T threshold
العدد الذرى	atomic number
العدد الكتلى	mass number
عسر الماء	water hardness
عشائر صخرية مرتبطة المنشأ	cogenetic rock suites
عقبة الطاقة الكامنة	potential energy hurdel
عقد	nodules
عقيمة أو قاحلة	barren
علم تأريخ الأرض	geochronology
عمر التجانس	age of homogenization
عمر النصف	half life
عمر تصورى أو نموذجى	model age
عمليات لا أدياباتية	nonadiabatic processes
عمليات لا عكوسة (ذات اتجاه واحد)	irreversible processes
عملية سربنة	serpentinization
عملية عكوسة (ذات اتجاهين)	reversible process
عناصر أتموفيلية (جوية)	atmophile elements
عناصر أكسيدية	oxiphile elements
عناصر الأرض النادرة	REE

عناصر الأرض النادرة الثقيلة	HREE
عناصر الأرض النادرة الخفيفة	LREE
العناصر الأرضية النادرة	rare earth elements
العناصر النزرة	trace elements
عناصر انتقالية	transition elements
عناصر رئيسة	major elements
عناصر سيدروفيلية	sidrophile elements
عناصر صخرية الميل كبيرة الأيون	large-ion lithophile elements
عناصر غير متوافقة	incompatible elements
عناصر كالكوفيلية	chalcophile elements
عناصر كبريتيدية	sulfophile elements
عناصر ليثوفيلية	lithophile elements
عناصر متحررة	labile elements
عناصر متوافقة	compatible elements
عناصر محدودة الحركة	immobile elements
عناصر مقلة –عناصر قليلة الوفرة	minor elements
عينة قياسية	standard sample

غ

غرف الصهارة	magma chambers
غرويات	colloids
الغلاف الأوسط	mesosphere
غلاف التأين	Ionosphere
الغلاف الجوى	Atmosphere
الغلاف الحرارى أو النطاق الخارجى	thermosphere (exosphere)
الغلاف الحيوى	Biosphere
الغلاف السفلى أو نطاق الجو	Troposphere (atmospheric zone)
الغلاف الصخرى	Lithosphere
الغلاف الطبقى	stratosphere
الغلاف اللدن	asthenosphere
الغلاف المائى	Hydrosphere
الغلاف المتجانس	homosphere
الغلاف غير المتجانس	heterosphere
غير إشعاعى النشأة	nonradiogenic
غير متبلور	amorphous
غير متجانس الروابط	hetrodesmic
غير متورق	unfoliated

ف

فاصل موهو	Moho discontinuity
فترة المكوث	residence time
فضالة	residue
فضالة متبلورة	crystalline residue
فقاعى	vesicular
فقدان رصاص حولى	episodic lead loss
فقدان مستمر للرصاص	continuous lead loss
فلزات الأرض القلوية	alkaline earth metals
فلزات انتقالية	transition metals
فلزات قلوية	alkali metals
فلسى	felsic
فوق ألومنيومى	peraluminous
فوق قاعدى	ultrabasic
فوق قلوى	peralkalic
فوق مافى	ultramafic
فوق مشبع	oversaturated
فيروباسيلوس	ferrobacillus
فيلوسليكات	phyllosilicate

ق

قابل للتحلل بيولوجيا	biodegradable
قاعدة الصنف	phase rule
قاعدة أدو–هاركنز	Oddo-Harkins rule
قاعدة الصنف المعدنية	mineralogical phase rule
قانون براج	Bragg's law

قانون فعل الكتلة	law of mass action
القشرة	crust
قشرة قارية	continental crust
قشرة محيطية	oceanic crust
قلويات	alkalis
قلوية	alkalinity
قواعد جولدشميدت	Goldschmidt rules
قياس إشعاعى	radiometry
قياس حرارة تكون الصخر	geothermometry
قيم أنصاف الأقطار البلورية	crystal radius values
قيم موصى بها	recommended values

ك

كاتيونات	cations
كالسقلوى	calcalaklic
كالكوفيلية	calchophile
الكربون العضوى الكلى	total organic carbon
الكلورية	chlorinity
الكمية الكلية المواد الصلبة الذائبة	total dissolved solids (tds)
الكوارتز العالى	high-quartz
الكوارتز المنخفض	low-quartz
كوندرول	chondrule
كوندريتات	chondrites
كوندريتات الإنستاتيت	E-chondrites
كوندريتات عالية الحديد	H-chondrites
كوندريتات منخفضة الحديد	L-chondrites
كوندريتات منخفضة الحديد منخفضة الفلز	LL-chondrites
كيان	system
كيان ثلاثى	ternary system
كيان ثنائى	binary system
كيان رباعى	quaternary system
كيان معزول	isolated system
كيان مغلق	closed system
كيان مفتوح	open system
كيانات أدياباتية	adiabatic systems
كيانات لا أدياباتية	nonadiabatic systems

ل

لا متغير	invariant
لاحق النشأة	epigenetic
لاكوندريتات	achondrites
لانثانيدات	lanthanides
لب	core
ليثوفيلية (صخرية الميل)	lithophile

م

ماء أكسجين	oxygenated water
ماء المزن	meteoric water
ماص للحرارة	endothermic
متجانس الروابط	homodesmic
متزامن النشأة	syngenetic
متعضيات مجهرية ممرضة	pathogenic micro-organisms
متغير تابع	dependent variable
متغير مستقل	independent variable
متغيرات	variables
متميئة	hydrated
متوسط	intermediate
متوسط التموضع	hypabyssal
متوسط مدة الحياة	mean life time
مجموعات	groups
المجموعة الشمسية	solar system
محاليل جامدة	solid solutions
محاليل ملفوظة دون حد التجمد	subsolidus exosolutions
محدود الألومنيومية	metaluminous
محقونات مخلطة	mixed intrusions

المحلول الجامد الإسقاطى (الغيابى)	omission solid solution
محلول جامد	solid solution
محلول جامد إحلالى	substitutional solid solution
محلول جامد بينى	interstitial solid solution
مخطط الصنف	phase diagram
مراكز الانتشار خلف الأقواس	back-arcs spreading centers
مرحلة المتوالية الرئيسة	main sequence stage
مركبات فلز-عضوية	metalo-organic complexes
مسبار مجهرى إلكترونى	electron microprobe
مستنفد	depleted
مستوى	horizon
مستويات الشبكية	lattice planes
مسجل الزلازل	seismograph
مشبع	saturated
مضوائية اللهب	flame photometry
مطياف الكتلة	mass spectrometer
مطياف الكتلة الميكروسبارى	microprobe mass spectrometer
مطياف لونى	colour spectrometer
معادن حديدومغنسيومية	ferromagnesian minerals
معادن دليلية	index minerals
معادن متصاحبة	coexisting minerals
معادن متماثلة البنية البلورية	isotype minerals
معالم	parameters
معامل التوزيع	distribution coefficient
معامل التوزيع	partition coefficient
معاملات متعددة الكاتيونات	multicationic parameters
معايرة	normalization
معايرة	titration
معيار	norm

معيار لمتوسط ماء المحيط (عينة معيارية)	standard mean ocean water (SMOW)
معينى الشكل	orthorhombic
مغذيات	nutrients
مغنطيسية عتيقة	paleomagnetism
مفعول الدفيئة (البيوت النباتية)	greenhouse effect
مقاوم للصهر	refactory
مقياس حرارى جيولوجى	geothermometer
مكافىء ميللى	milli-equivalent
مكتنفات	inclusions
مكتنفات الموائع	fluid inclusions
مكعب	cube
مكون	component
مكونات بينية	matrix effect
ملتقفات (صخور غريبة)	xenoliths
ملوحة	salinity
مناطق الانضواء	subduction zones
منحنى الاتفاق (بين الأعمار)	concordia curve
منقول – حتاتى	detrital
موائع	fluids
موجات أولية	P-waves
الموجات الثانوية	S-waves
الموجات الطويلة	L-waves
موجات اهتزازية	seismic waves
موجات جوفية	body waves
موجات سطحية	surface waves
مياه أرضية (جوفية)	ground water
مياه القارات	terresterial water
ميزوسيدريت	mesosiderite

ن

نافورة دوامية	turbulent fountain
النجوم الأولية	proto-stars

نحاس منفرد	native cu
النسبة البدائية	initial ratio
النسبة الجزيئية	molecular proportion
نسبة جزيئية	molar ratio
نسيج ويدمنستاتن	widmanstatten texture
نشاط	activity
نشاط إشعاعى	radioactivity
نشاط إشعاعى ذاتى	specific activity
نصف القطر الأيونى	ionic radius
نطاق الأكسدة	oxidation zone
نطاق العمق المحيطى	ocean abyss
نطاق انتقالى	transition zone
نطاقات	zoning
نطاقات الأخاديد	rift zones
النظائر الوالدة (الأم)	parent isotopes
نظائر بيئية	environmental isotopes
نظائر خفيفة	light isotopes
نظائر ذات النشأة الإشعاعية	radiogenic isotopes
نظائر مستقرة	stable isotope
نظائر مشعة	radioactive isotopes
نظائر وليدة	daughter isotopes
نقطة ثلاثية	triple point
نمط	mode
نمط مثرى	enriched pattern
نمط مسطح	flate pattern (REE)
نمو فوقى	overgrowth
نويدة	nuclide
نيازك	meteorites
نيازك حديدية	iron meteorites
نيازك حديدية أو سيدريت	siderites or irons
نيازك صخرحديدية	siderolites
نيازك صخرحديدية أو سيدروليت	stony irons or siderolites
نيازك صخرية أو إيروليت	aerolites
نيجاترونات	negatrons
نيزك مضيق ديابلو	Canyon Diablo meteorite
نيزوسليكات أو أورثوسليكات	nesosilicate or orthosilicate
نيوماتوليتى	pneumatolytic

هـ

هيكساهيدريت	hexahydrite

و

واحات الأكسجين	oxygen oasis
وشاح	mantle
الوشاح العلوى	upper mantle
وقود أحفورى	fossil fuel

ى

يعول عليها	reliable
يمتز	adsorb
ينابيع مالحة ساخنة	hot brines
يوريليت	ureilite

إنجليزى ـ عربى

A

absolute temperature	حرارة مطلقة
absorption	امتصاص
accuracy	صحاحية أو مصداقية
achondrites	لاكوندريتات
acidic	حمضى
acidity	حموضة
actinides	أكتينيدات
activation energy	طاقة التنشيط
active continental margin	حافة قارية نشطة
activity	نشاط
adiabatic	أدياباتى
adiabatic systems	كيانات أدياباتية
adiabatic decompression	تراخ أدياباتى
adsorb	يمتز
adsorbtion	امتزاز
aerolites	نيازك صخرية أو إيروليت
age of homogenization	عمر التجانس
akermanite	أكرمانيت
albite	ألبيت
alkali metals	فلزات قلوية
alkalic magma	صهارة قلوية
alkali-lime index	دليل الكالسقلوية
alkaline earth metals	فلزات الأرض القلوية
alkalinity·	قلوية
alkalinity index	دليل القلوية
alkalis	قلويات
allochemical metamorphism	تحول بالتغير الكيميائى
alpha decay	تحلل ألفا
alterations	تغيرات ·
aluminium octahedra	ثمانيات الألومينيوم
aluminous clay	طين الوميني
amorphous	غير متبلور
anaerobic bacteria	بكتيريا لاهوائية
anatexis	تسيل – تمثل صهارى
anhydrous conditions	ظروف لا مائية
argon retentivity	احتفاظ بالأرجون
artificial	اصطناعى
assimilation	استيعاب
asthenosphere	الغلاف اللدن
ataxite	أتاكسيت
atmophile elements	عناصر أتموفيلية (جوية)
Atmosphere	الغلاف الجوى
atmospheric argon	أرجون جوى
atomic absorption	امتصاص ذرى
atomic number	العدد الذرى
atomic substitution	إحلال ذرى
autoradiography	التصوير الذاتى الإشعاعى

B

back-arcs spreading centers	مراكز الانتشار خلف الأقواس
barren	عقيمة أو قاحلة
basicity index "B.I."	دليل القاعدية
beta decay	تحلل بيتا
bimodal	زوجية المنوال
binary system	كيان ثنائى
biodegradable	قابل للتحلل بيولوجيا
biological oxygen demand (bod)	احتياج الأكسجين الحياتى
Biosphere	الغلاف الحيوى
bivariant	ثنائى التغير
body waves	موجات جوفية
bond length	طول الرابطة
boron metasomatism	تحول بمحاليل غنية بالبورون
Bowen reaction series	تسلسل بوين للتفاعل
Bragg's law	قانون براج
buoyancy	طفو

C

calcalaklic	كالسقلوى
calchophile	كالكوفيلية
camouflage	تخفى
Canyon Diablo meteorite	نيزك مضيق ديابلو
capture	أسر
cation exchange capacity (CEC)	سعة التبادل الكاتيونى
cations	كاتيونات
chain structure	بنيات متسلسلة
chalcophile elements	عناصر كالكوفيلية
chemical equilibrium	اتزان كيميائى
chemical oxygen demand (COD)	احتياج الأكسجين الكيميائى
chlorinity	الكلورية
chondrites	كوندريتات
chondrule	كوندرول
clay hardpan	تربة سليكاتية
clay schist	شست الطين
closed system	كيان مغلق
coexisting minerals	معادن متصاحبة
cogenetic rock suites	عشائر صخرية مرتبطة المنشأ
collision environment	بيئة تصادمية
colloids	غرويات
colour spectrometer	مطياف لونى
compatible elements	عناصر متوافقة
component	مُكوّن
concordant ages	أعمار متفقة
concordia curve	منحنى الاتفاق (بين الأعمار)
confining pressure	الضغط المحيط
constructive interference	تداخل بنائى
constructive plate margins	حواف ألواح بنّاءة
contact metamorphism	تحول تماسى
continental crust	قشرة قارية
continental flood basalts	بازلت الفيوض القارية
continental shields	دروع قارية
continental slope	الانحدار القارى
continuous lead loss	فقدان مستمر للرصاص
continuous reaction series	تسلسل تفاعل متصل
convective fractionation	تمايز بالحمل الحرارى
coordination polyhedron	تناسق متعدد الأوجه
core	لب
core electrons	إلكترونات اللب
covalent bond	رابطة تساهمية
crust	القشرة
crustal contamination	تلوث قشرى
crystal radius values	قيم أنصاف الأقطار البلورية
crystalline residue	فضالة متبلورة
cube	مكعب
cubic	تناسق مكعب الأسطح
cummulates	تراكم بلورى
cyclosilicates	سليكات حلقية

D

daubrelite	دوبريليت
daughter isotopes	نظائر وليدة
decarbonation	انتزاع الكربون إزالة الكربنه
decay constant	ثابت التحلل
deficiency factor	عامل النقصان
degree of freedom	درجة الحرية
dependent variable	متغير تابع
depleted	مستنفد
destructive plate margins	حواف ألواح هدامة
detrital	منقول – حتاتى
diabase	ديابيز

diadochic substitution	إحلال مزدوج
diadochy	إحلال مزدوج
diagenesis	التصخر
dielectric constant	ثابت العزل
differentiation index	دليل التمايز
differentiation indices	أدلة التمايز
diffraction	حيود
diffusion	إنتشار
diffusion reaction	تفاعل انتشارى
directed pressure	الضغط الموجه
discontinuous reaction series	تسلسل تفاعل متقطع أو غير متصل
discordant ages	أعمار غير متفقة
discordia line	خط عدم الاتفاق (فى الأعمار)
discrimination diagrams	رسومات التمييز البيانية
disequilibrium state	حالة عدم اتزان
disintegration	تفكك
distribution	توزيع – توزع
distribution coefficient	معامل التوزيع
dolstone	صخر دولوميتى

E

E-chondrites	كوندريتات الإنستاتيت
effective nuclear charge	شحنة نووية فعالة
electron affinity	ألفة إلكترونية
electron capture	أسر إلكترونى
electronegative	سالب الكهربية
electronegativity	سالبية كهربية
electron microprobe	مسبار مجهرى إلكترونى
electron-spin state	حالة دوران مغزلى للإلكترونات
emission spectrography	طيف انبعاثى
end-members	طرفا النهاية

endothermic	ماص للحرارة
enriched pattern	نمط مُثرى
enrichment	إثراء
enthalpy	إنثالبية
enthalpy of fusion	إنثالبية الانصهار
entropy	إنتروبية
environmental isotopes	نظائر بيئية
epigenetic	لاحق النشأة
episodic lead loss	فقدان رصاص حولى
equilibrium	اتزان
equilibrium boundary	حد الاتزان
equilibrium constant	ثابت الاتزان
equilibrium crystallization	تبلور اتزانى
evaporites	أملاح تبخرية
expanding or swelling clay	طين متمدد أو منتفخ
extrusive rocks	صخور فيضية

F

facies	سحنة
Fe-end member	الطرفيات الحديدية
felsic	فلسى
ferrobacillus	فيروباسيلوس
ferromagnesian minerals	معادن حديدومغنسيومية
fertile	خصبة
filter pressing	ترشيح ضغطى
finite changes	تغيرات مكتملة
flame photometry	مضوائية اللهب
flate pattern (REE)	نمط مسطح
flowage separation	انفصال فيضى أو سريانى
fluid inclusions	مكتنفات الموائع
fluids	موائع
fluorescence	تفلور
foliation	تورق
fossil fuel	وقود أحفورى

fractional crystallization	تبلور تجزيئي
fractional melting	انصهار تجزيئي
fractionation	تجزؤ
free energy	طاقة طليقة
free energy of formation	طاقة التكون الطليقة
free energy of reaction	طاقة التفاعل الطليقة

G

gamma emission	إنبعاث جاما
geochronology	علم تاريخ الأرض
geothermal gradient	التدرج الحرارى الأرضى
geothermometer	مقياس حرارى جيولوجى
geothermometry	قياس حرارة تكون الصخر
glaucophane schist	شست الجلوكوفين
Goldschmidt rules	قواعد جولدشميدت
greenhouse effect	مفعول الدفيئة (البيوت النباتية)
gravitational crystal settling	الاستقرار التجاذبى للبلورات
ground water	مياه أرضية (جوفية)
groups	مجموعات

H

half life	عمر النصف
Harker variation diagrams	رسوم هاركر للتباين
H-chondrites	كوندريتات عالية الحديد
heat flow	سريان حرارى
heat of fusion	حرارة الانصهار
heat or enthalpy of evaporization	حرارة أو إنثالبية التبخير
heat or enthalpy of formation	حرارة أو إنثالبية التكون
heat or enthalpy of reaction	حرارة أو إنثالبية التفاعل
heterosphere	الغلاف غير المتجانس
hetrodesmic	غير متجانس الروابط
hexagonal	سداسى الأوجه
hexahydrite	هكساهيدريت
high-quartz	الكوارتز العالى
high-spin state (hs)	حالة دوران مغزلى عال
homodesmic	متجانس الروابط
homopause	حد التجانس – فاصل تجانس
homosphere	الغلاف المتجانس
horizon	مستوى
hot brines	الأجاج الساخن
hot brines	ينابيع مالحة ساخنة
HREE	عناصر الأرض النادرة الثقيلة
humic acid	حمض دبالى
hydrated	متميئة
hydration	تميؤ
hydration or dehydration	تفاعلات إضافة أو إزالة الماء
hydrolysis	تميؤ
Hydrosphere	الغلاف المائى
hydrostatic pressure	ضغط هيدروستاتى
hydrothermal	حرمائى
hypabyssal	متوسط التموضع

I

immobile elements	عناصر محدودة الحركة
inclusions	مكتنفات
incompatible elements	عناصر غير متوافقة
independent variable	متغير مستقل
index minerals	معادن دليلية
induced coupled plasma (ICP)	بلازما مزدوجة حثية
infinite change	تغيرات غير مكتملة
initial ratio	النسبة البدائية
inosilicate	إينوسليكات
instrumental analysis	تحليل آلى
intermediate	متوسط

internal energy	طاقة داخلية
IUGS	الاتحاد الدولى للعلوم الجيولوجية
interstitial solid solution	محلول جامد بينى
intra-plate	داخل اللوح
invariant	لا متغير
ionic bond	رابطة أيونية
Ionic potential	جهد أيونى
ionic radius	نصف القطر الأيونى
Ionization	تأين
ionization energy	طاقة التأين
ionization potential	جهد التأين
Ionosphere	غلاف التأين
iron meteorites	نيازك حديدية
irreversible processes	عمليات لا عكوسة (ذات اتجاه واحد)
island arcs	أقواس جزيرية
iso-butane	أيزوبوتان
iso-chemical metamorphism	تحول بالتناظر الكيميائى
isochron	خط أعمار متساوية
isogrades	خطوط تناظر الرتبة
isolated system	كيان معزول
isomerism	تعدد شكلى عضوى
isomorphism	تشابه شكلى
isomorphous replacement	إحلال متشاكل
isostructuralism	تشابه بنائى
isotope dilution (id)	تخفيف نظائرى
isotopic exchange reactions	تفاعلات تبادل نظائرى
isotopic fractionation	تجازؤ نظائرى
isotype minerals	معادن متماثلة البنية البلورية
isotypism	تشابه نوعى

J

juvenile	أصلى، أولى، بدائى

K

kinetic energy	طاقة حركية

L

labile elements	عناصر متحررة
lanthanide contraction	تقلص لانثانى
lanthanides	لانثانيدات
large-ion lithophile elements	عناصر صخرية الميل كبيرة الأيون
lattice planes	مستويات الشبكية
law of mass action	قانون فعل الكتلة
L-chondrites	كوندريتات منخفضة الحديد
light isotopes	نظائر خفيفة
lime (CaO)	جير
lineation	تخطط
liquid line of descent	خط المنحدر (بمعنى الأصل أو المنشأ) للسائل
liquidus	حد التسيل
lit-par-lit injection	الحقن طبقةً – طبقة
lithophile	ليثوفيلية (صخرية الميل)
lithophile elements	عناصر ليثوفيلية
Lithosphere	الغلاف الصخرى
lithostatic pressure	ضغط ليثوستاتى (صخرى ساكن)
LL-chondrites	كوندريتات منخفضة الحديد منخفضة الفلز
lower limit of detection	الحد الأدنى (تركيز) الممكن كشفه
low-quartz	الكوارتز المنخفض
low-spin state (ls)	حالة دوران مغزلى منخفض

LREE	عناصر الأرض النادرة الخفيفة
L-waves	الموجات الطويلة

M

magma	صهارة
magma chambers	غرف الصهارة
magmatic silicate melt	صهارة سليكاتية
main sequence stage	مرحلة المتوالية الرئيسة
major elements	عناصر رئيسة
mantle	وشاح
mantle wedge	إسفين وشاحى
marble	رخـــام
marginal basins	أحواض حافية
mass number	العدد الكتلى
mass spectrometer	مطياف الكتلة
matrix effect	مكونات بينية
mean life time	متوسط مدة الحياة
mesosiderite	ميزوسيدريت
mesosphere	الغلاف الأوسط
metallic bond	رابطة فلزية
metallic iron	حديد فلزى
metalo-organic complexes	مركبات فلز-عضوية
metaluminous	محدود الألومنيومية
metamorphic facies	سحنات متحولة
metamorphic grade	رتبة التحول
metasomatism	تحول
metastable	شبه مستقر
meteoric water	ماء المزن
meteorites	نيازك
Mg-end members	الطرفيات المغنسيومية
mg-number	رقم المغنسيوم
mica schist	شست المايكا
microprobe mass spectrometer	مطياف الكتلة الميكروسبارى
mid-ocean ridge basalt (MORB)	بازلت أعراف وسط المحيط
mid-oceanic ridges	أعراف وسط ــ محيطية
milli-equivalent	مكافىء ميللى
mineralogical phase rule	قاعدة الصنف المعدنية
minor elements	عناصر مقلة -عناصر قليلة الوفرة
mixed intrusions	محقونات مخلطة
mixed-layer-clays	طين مختلط المستويات
mobility	حركية ــ حركة
modal mineral composition	تركيب معدنى فعلى أو نمطى
mode	نمط
model age	عمر تصورى أو نموذجى
Moho discontinuity	فاصل موهو
Moho discontinuity.	خط اللااستمرارية لموهو
molar refractivities	انكسارات جزيئية
molar ratio	نسبة جزيئية
molecular proportion	النسبة الجزيئية
monoclinic	أحادى الميل
multicationic parameters	معاملات متعددة الكاتيونات

N

native cu	نحاس منفرد
n-butane	بوتان عادى (غاز)
negatrons	نيجاترونات
nesosilicate or orthosilicate	نيزوسليكات أو أورثوسليكات
Neumann lines	خطوط نيومان
neutron activation (NA)	تنشيط نيوترونى
nodules	عقد
nomenclature	تسمية
non -expanding or non-swelling clay	طين غير متمدد أو غير منتفخ

nonadiabatic processes	عمليات لا أديباتية
nonadiabatic systems	كيانات لا أديباتية
nonradiogenic	غير إشعاعى النشأة
norm	معيار
normalization	معايرة
normative mineral composition	تركيب معدنى معيارى
nuclide	نويدة
nutrients	مغذيات

O

ocean abyss	نطاق العمق المحيطى
oceanic crust	قشرة محيطية
oceanic islands	جزر محيطية
octahedrite	أوكتاهيدريت
octahedron	ثمانى الأوجه
Oddo-Harkins rule	قاعدة أدو-هاركنز
omission solid solution	المحلول الجامد الإسقاطى (الغيابى)
opal	أوبال
open system	كيان مفتوح
organic reactions	تفاعلات عضوية
orthorhombic	معينى الشكل
overgrowth	نمو فوقى
overriding plates	ألواح معتلية
oversaturated	فوق مشبع
oxidation	أكسدة
oxidation - reduction potential	جهد الأكسدة والاختـزال
oxidation zone	نطاق الأكسدة
oxiphile elements	عناصر أكسيدية
oxygen oasis	واحات الأكسجين
oxygenated water	ماء أكسجين

P

paleomagnetism	مغنطيسية عتيقة
paleotemperature	حرارة ماء المحيط القديمة
pallasite	بالازيت
parameters	معالم
parent isotopes	النظائر الوالدة (الأم)
partial fusion	انصهار جزئى
partial melting	انصهار جزئى
partial pressure	ضغط جزئى
partition coefficient	معامل التوزيع
pathogenic micro-organisms	متعضيات مجهرية ممرضة
Peacock index	دليل بيكوك
pedalfer	تربة الومنوحديدية
pedocal	تربة كالسية
peralkalic	فوق قلوى
peraluminous	فوق ألومنيومى
periods	دورات
ph	أس هيدروجينى
phase	صنف (مادة) طور (زمن)
phase boundary	حد الصنف
phase diagram	مخطط الصنف
phase diagrams	رسوم الصنف البيانية
phase rule	قاعدة الصنف
phase-equilibrium experiments	تجارب اتزان الصنف
photochemical dissociation	تحلل ضوء كيميائى
phyllosilicate	فيلوسليكات
plate margins	حواف الألواح
plate tectonics	حركية الألواح
plutonic rocks	صخور جوفية
pneumatolytic	نيوماتوليتى
podzol	تربة البودزول
polymorphism	تعدد شكلى
porphyritic	سماقى (بورفيرى)
positron	بوزيترون
potassic	بوتاسى

Potassium - Argon method	طريقة بوتاسيوم ــ أرجون
potential energy	طاقة كامنة
potential energy hurdel	عقبة الطاقة الكامنة
precision	دقة
pressure-release	تحرر الضغط
primitive magma	صهارة بدائية
probable error	الخطأ المحتمل
protolith	صخر المنشأ
proto-stars	النجوم الأولية
pseudomorph	تشكل كاذب
P-T threshold	عتبة الحرارة و الضغط
P-waves	موجات أولية

Q

quaternary system	كيان رباعى

R

radial distribution	توزع إشعاعى
radioactive chain	سلسلة مشعة
radioactive decay	تحلل إشعاعى
radioactive isotopes	نظائر مشعة
radioactivity	نشاط إشعاعى
radiogenic isotopes	نظائر ذات النشأة الإشعاعية
radiometry	قياس إشعاعى
rapid neutron capture or r-process	اقتناص سريع للنيوترونات
rapid silicate analysis	تحليل سريع للسليكات
rare earth elements	العناصر الأرضية النادرة
reaction boundary	حد التفاعل
recommended values	قيم موصى بها
red beds	طبقات حمراء
REE	عناصر الأرض النادرة
refactory	مقاوم للصهر
reliable	يُعوّل عليها
reproducibility	تكرارية
residence time	فترة المكوث
residue	فضالة
reversible process	عملية عكوسة (ذات اتجاهين)
rift	أخدود
rift zones	نطاقات الأخاديد
Rubidium – Strontium method	طريقة روبيديوم ــ سترونشيوم

S

salinity	ملوحة
saturated	مشبع
schreibersite	شرايبرزيت
screening constant	ثابت الحجب
seafloor spreading	انتشارأو تباعد قاع البحر
segregation	تفارق ــ تفرقة
seismic waves	موجات اهتزازية
seismogram	سجل الزلازل
seismograph	مسجل الزلازل
seismos	زلازل
sensitivity	حساسية
serpentinization	عملية سربنة
shells	أغلفة
Sial	الطبقة السيالية
siderites or irons	نيازك حديدية أو سيدريت
siderolites	نيازك صخرحديدية
siderophile	سيدروفيلية
sidrophile elements	عناصر سيدروفيلية
silica tetrahedra	رباعيات أوجه السليكا
Sima	طبقة السيما
slow neutron capture or s- process	الاقتناص البطئ للنيوترونات
soda	صودا
sodic	صودى
soil	تربـــــــة

solar system	المجموعة الشمسية
solid diffusion	انتشار فى الحالة الجامدة
solid solution	محلول جامد
solid solutions	محاليل جامدة
solid state	حالة جامدة
solidification index (S.I.)	دليل التجمد
solid-solid reaction	تفاعل جامد ـ جامد
solidus	حد التجمد
solubility product	حاصل الإذابة
sorosilicate	سوروسليكات
specific activity	نشاط إشعاعى ذاتى
specific conductance	درجة التوصيل الذاتى
spidergrams	رسومات عنكبوتية
stability fields	حقول الاستقرارية
stabilization crystal field energy	طاقة استقرار للمجال البلورى
stable isotope	نظائر مستقرة
standard mean ocean water (SMOW)	معيار لمتوسط ماء المحيط (عينة معيارية)
standard sample	عينة قياسية
stony irons or siderolites	نيازك صخرحديدية أو سيدروليت
stratabound deposits	رواسب طباقية الارتباط
stratification	تطبق
stratosphere (isothermal- layer)	الغلاف الطبقى أو الطبقة متجانسة الحرارة
stress	إجهاد
subalkalic magma	صهارة تحت قلوية
subduction plate boundaries	حدود الألواح المنضوية (المندسة)
subduction zones	مناطق الانضواء
subsolidus exosolutions	محاليل ملفوظة دون حد التجمد
substitutional solid solution	محلول جامد إحلالى
Suess effect	تأثير سيويس
suite index	دليل العشيرة
sulfophile elements	عناصر كبريتيدية
supernova	سوبرنوفا
surface waves	موجات سطحية
S-waves	الموجات الثانوية
syngenetic	متزامن النشأة
synthetic	اصطناعى
system	كيان

T

TAS (total alkalis-silica) classification	تصنيف تاس
tektosilicate	تكتوسليكات
ternary system	كيان ثلاثى
terresterial water	مياه القارات
Tertiary	الحقـــب الثلاثى
tetrahedron	رباعى الأسطح
tetraherda	رباعيات الأوجه
thermal cracking	تكسير حرارى
thermal equilibrium	اتزان حرارى
thermonuclear reactions	تفاعلات حرارية نووية
thermosphere (exosphere)	الغلاف الحرارى أو النطاق الخارجى
tholeiitic	ثوليتية
three-dimensional	ثلاثى الأبعاد
time of metamorphism	زمن التحول
tiobacillus	تيوباسيلوس
titania (TiO_2)	تيتانيا
titration	معايرة
total dissolved solids (tds)	الكمية الكلية المواد الصلبة الذائبة
total organic carbon	الكربون العضوى الكلى
trace elements	العناصر النزرة
transition elements	عناصر انتقالية
transition metals	فلزات انتقالية
transition zone	نطاق انتقالى

trench	خندق
triclinic	ثلاثى الميول
trigonal	ثلاثى الأسطح
triple point	نقطة ثلاثية
trivalent condition	حالة ثلاثية المتغيرات
troilite	ترويليت
Troposphere (atmospheric zone)	الغلاف السفلى أو نطاق الجو
tundra	تربة التـــندرا
turbulent fountain	نافورة دوامية

U

ultrabasic	فوق قاعدى
ultramafic	فوق مافى
ultrameta-morphism	تحول فائق
undersaturated	تحت مشبع
unfoliated	غير متورق
unit cell	الخلية الوحدية
univariant	أحادى التغير
upper mantle	الوشاح العلوى
Uranium-thorium-lead method	طريقة يورانيوم – ثوريوم – رصاص
ureilite	يوريليت

V

valence electron	إلكترون التكافؤ
van der waals bond	رابطة فان دير فال
vapor pressure	ضغط بخارى
variables	متغيرات
variation diagrams	رسوم التباين
vesicular	فقاعى
volcanic arcs	أقواس بركانية

W

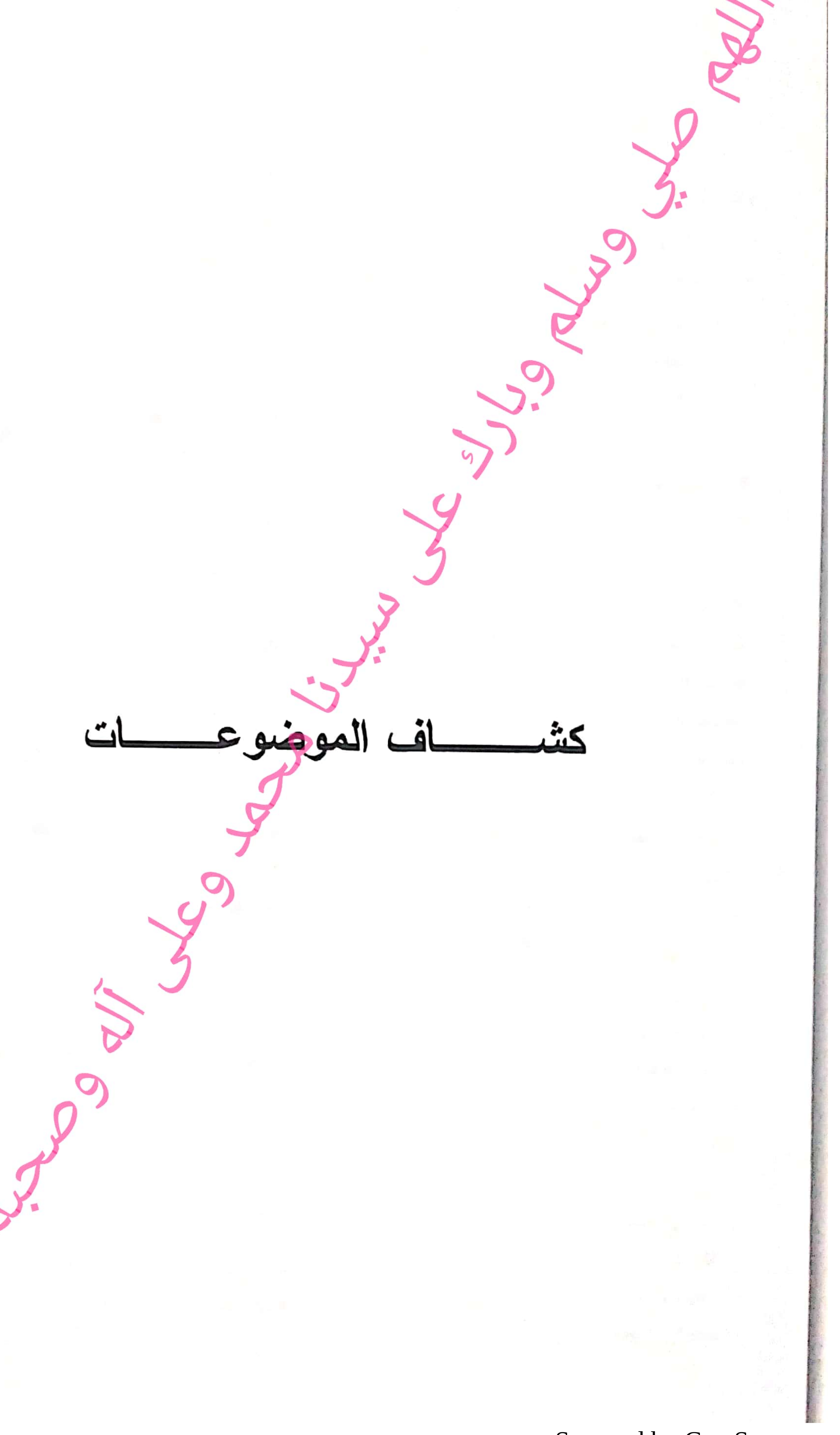
water hardness	عسر الماء
Weichert – Guttenberg discontinuity	خط اللااستمرارية لوايشرت و جوتنبرج
wet gravimetric	تحليل مثقالى رطب
widmanstatten texture	نسيج ويدملستاتن
within-plate	داخل اللوح

X

xenoliths	ملتقفات (صخور غريبة)
x-ray fluorescence XRF	تفلور الأشعة السينية

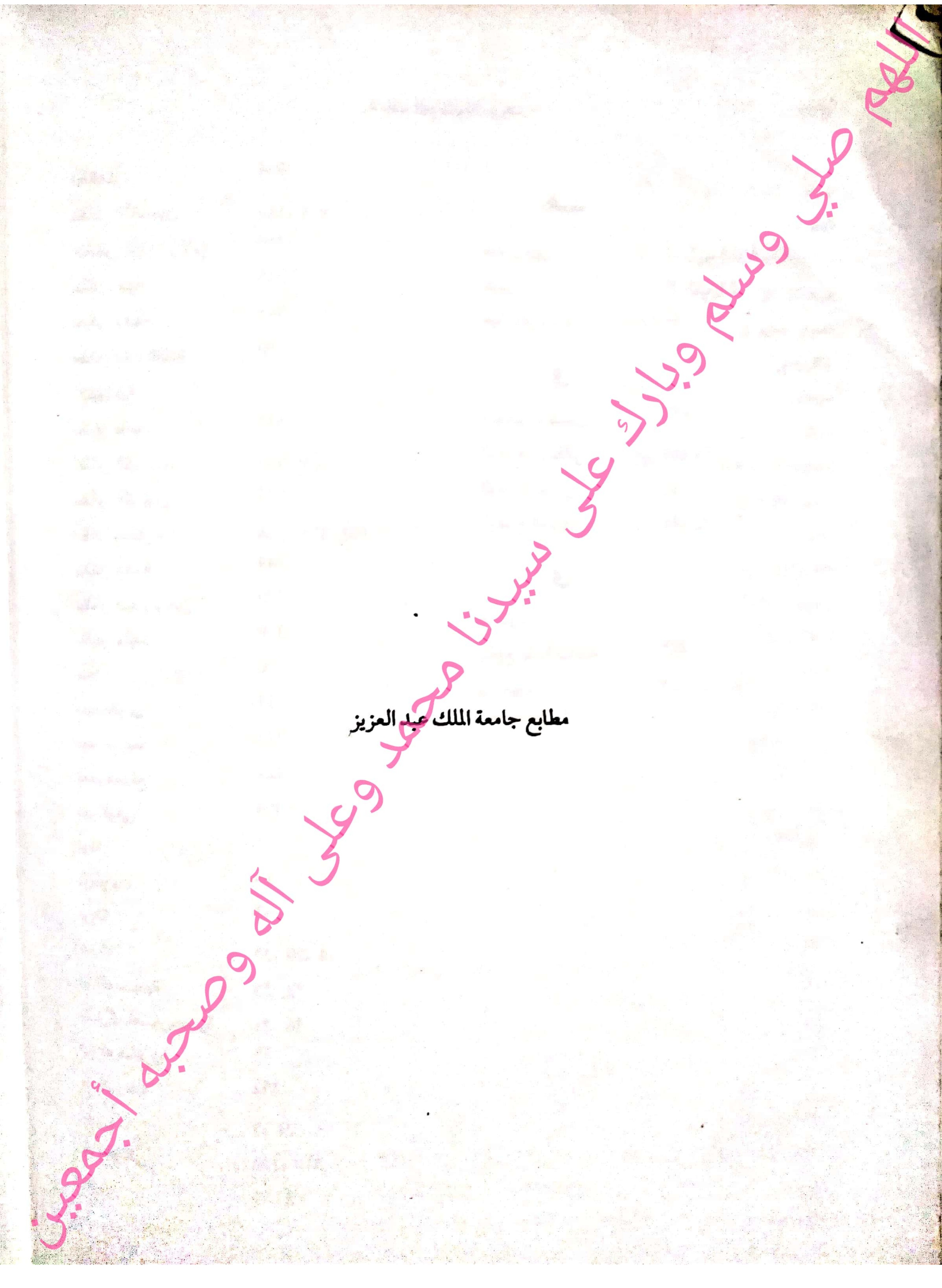
Z

zoning	نطاقات



كشـــــاف الموضوعـــــات

156، 158



مطابع جامعة الملك عبد العزيز



أحمد حسنين يوسف حشاد

أستاذ الجيوكيمياء بهيئة المواد النووية

جمهورية مصر العربية

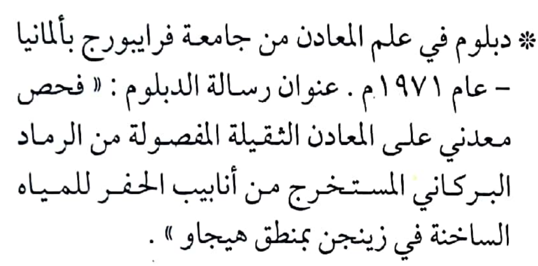
* بكالوريوس علوم (جيولوجيا - كيمياء) من جامعة القاهرة عام ١٩٥٧م .
* دكتوراه فلسفة العلوم في علم المعادن والجيوكيمياء من جامعة يوتا بالولايات المتحدة الأمريكية ١٩٦٤م .
* باحث بهيئة الطاقة الذرية المصرية عام ١٩٦٤-١٩٧٤م .
* محاضر بجامعات القاهرة والإسكندرية وقناة السويس والأزهر لطلاب الدراسات العليا .
* أستاذ مشارك بقسم الجيولوجيا - كلية العلوم ، جامعة الملك عبد العزيز ١٩٧٤-١٩٧٨م .
* أستاذ ورئيس قطاع البحوث بهيئة المواد النووية المصرية ١٩٧٨-١٩٨٣م .
* أستاذ بكلية علوم الأرض ، جامعة الملك عبد العزيز ١٩٨٣-١٩٩٢م .
* أستاذ بهيئة المواد النووية منذ عام ١٩٩٢م.
* أشرف على ثلاثة عشر رسالة دكتوراه وأربعة عشر رسالة ماجستير منحت جميعها من جامعات المملكة وجمهورية مصر العربية .
* حصل على جائزة الدولة التشجيعية في العلوم الجيولوجية من أكاديمية العلوم بجمهورية مصر العربية عام ١٩٨٠م .
* حصل على وسام العلوم و الفنون من الطبقة الأولى من رئيس جمهورية مصر العربية عام ١٩٨٢م .



محمد بن أحمد عبد الرحمن قزاز

أستاذ الجيوكيمياء بكلية علوم الأرض

جامعة الملك عبد العزيز



* دبلوم في علم المعادن من جامعة فرايبورج بألمانيا - عام ١٩٧١م . عنوان رسالة الدبلوم : « فحص معدني على المعادن الثقيلة المفصولة من الرماد البركاني المستخرج من أنابيب الحفر للمياه الساخنة في زينجن بمنطق هيجاو » .
* دكتوراه في العلوم الطبيعية من جامعة فرايبورج بألمانيا - عام ١٩٧٤م. عنوان رسالة الدكتوراه «دراسات جيوكيميائية وبتروجرافية على تواجدات اليورانيوم في صخور الجرانيت لمنطقة تريبيرج ».
* مدرس بقسم الجيولوجيا بكلية العلوم ١٣٩٥-١٣٩٧هـ .
* أستاذ مساعد بكلية العلوم ١٣٩٧-١٤٠٠هـ .
* رئيسًا لقسم الجيولوجيا بكلية العلوم ١٣٩٧-١٣٩٨هـ .
* أستاذ مشارك بكلية علوم الأرض ١٤٠٠هـ .
* رئيسًا لقسم الجيوكيمياء بكلية علوم الأرض ١٣٩٨-١٤٠٣هـ .
* وكيلاً لكلية علوم الأرض للدراسات العليا والبحث العلمي ١٤٠٣-١٤٠٧هـ .
* رئيسًا لقسم الثروة المعدنية والصخور ١٤١٣-١٤١٥هـ .
* أستاذ الجيوكيمياء اعتبارًا من ١٤١٨هـ .
* أشرف على العديد من رسائل الدكتوراه والماجستير .
* له العديد من الأبحاث المنشورة في مجال جيوكيمياء الرواسب المعدنية والمواد المشعة .

ردمك : ٨-٢٢٢-٠٦-٩٩٦٠

ISBN : 9960 - 06 - 222 - 8

مطابع جامعة الملك عبد العزيز